



# Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique

Latifa Nadar

## ► To cite this version:

Latifa Nadar. Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique. Autre [cond-mat.other]. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011STET4016 . tel-00700483

**HAL Id: tel-00700483**

**<https://theses.hal.science/tel-00700483>**

Submitted on 23 May 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE**

**Par Latifa NADAR**

**POUR OBTENIR LE GRADE DE**

**DOCTEUR EN SCIENCES**

**SECIALITE : OPTIQUE, PHOTONIQUE ET HYPERFREQUENCES**

## **Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique**

**Soutenue le 27 octobre 2011 devant le jury composé de :**

<b>Bruno CAPOEN</b>	Professeur, Université Lille I	Rapporteur
<b>Geneviève CHADEYRON</b>	Professeure, Université Clermont-Ferrand II	Rapporteur
<b>Jean-Claude PLENET</b>	Professeur, Université Lyon I	Examineur
<b>Aziz BOUKENTER</b>	Professeur, Université Jean Monnet	Examineur
<b>Francis VOCANSON</b>	Professeur, Université Jean Monnet	Directeur de thèse
<b>Nathalie DESTOUCHES</b>	Professeure, Université Jean Monnet	Co-directrice de thèse



*À mon papa qui nous a quittés trop tôt,*

*à maman, mes sœurs*

*à Marwan*





# Remerciements

Ce mémoire est le fruit de trois années de recherche effectuées au sein du Laboratoire Hubert Curien (LabHC). Durant ces années, j'ai bénéficié des conseils et des encouragements d'un grand nombre de personnes auxquelles je souhaite exprimer ma gratitude.

Dans un premier temps, je tiens à remercier M. Florent Pigeon, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli durant ces trois années de thèse.

Je voudrais remercier tout particulièrement M. Francis Vocanson et Mme Nathalie Destouches qui m'ont encadré et permis d'accomplir ce travail. Leurs conseils et leurs relectures m'ont été très précieux. Ils m'ont appris à être autonome et m'ont permis d'acquérir une formation très enrichissante.

Mme Geneviève Chadeyron et M. Bruno Capoen m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner et juger ces travaux et d'en être les rapporteurs. Je leur témoigne toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté envers cette étude et pour les remarques constructives dont ils m'ont fait part.

Je remercie également M. Jean-Claude Plenet, et M. Aziz Boukenter pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de thèse.

Je tiens à remercier Sergio Sao-Jao de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et Isabelle Anselme de l'Université Jean Monnet pour les images MET, et, Ruben Vera de l'Université de Lyon I pour les clichés de DRX. Je les remercie pour leur aimable accueil et pour le temps qu'ils m'ont consacré.

Que toutes les personnes qui ont participé à l'analyse des couches minces trouvent ici toute ma gratitude: Yaya Lefkir (MET), Stéphanie Reynaud (MEB), Christophe Hubert (AFM) et Jean-Yves Michalon (ATG et ATD). Ce travail a été réalisé dans le cadre des projets ANR POMESCO et UpColor. Je tiens à remercier tous les membres de ces projets qui ont contribué à ce travail.

Je souhaite également remercier très chaleureusement mes chers collègues « thésards », Marilena, Nicolas, Xavier, Chérif, Valentin pour les bons souvenirs. Je leur souhaite les meilleures choses pour la suite.

Merci à tous les membres du LabHC que j'ai côtoyés lors de ces trois années, Emilie, Youssef, Patrick, Eric, Gérard, Philippe, Claude, Colette, Frédéric, Yves, Christophe, Jean-Claude.... et tous ceux que j'ai oubliés mais qui se sont reconnus.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier toute ma famille pour m'avoir encouragé pendant ces trois années. Je pense particulièrement à Marwan qui m'a aidé à prendre confiance en moi et sans qui la vie ne serait pas aussi agréable.

# Table des Matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE .....</b>	<b>9</b>
<b>I. Généralités sur les matériaux mésostructurés .....</b>	<b>9</b>
I.1. Généralités sur la méthode sol-gel.....	9
I.1.1. Les mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel .....	10
I.1.1.1. L'hydrolyse.....	10
I.1.1.2. La condensation.....	10
I.1.2. Les paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol gel.....	12
I.1.2.1. La nature du précurseur métallique .....	12
I.1.2.2. L'influence des substituants .....	13
I.1.2.3. L'influence du pH.....	13
I.1.2.4. Le taux d'hydrolyse (h) .....	14
I.1.3. Les différentes techniques de dépositions de couches minces par voie sol-gel .....	14
I.1.3.1. La technique trempage-retrait .....	15
I.1.3.2. La technique enduction-centrifuge .....	16
I.1.3.3. Autres méthodes de revêtements.....	17
I.2. Les matériaux à porosité mésoordonnée .....	17
I.2.1. L'agent structurant.....	17
I.2.1.1. L'autoagrégation ou la micellation .....	18
I.2.1.2. Les mésophases formées.....	19
I.2.1.3. Le diagramme de phase du copolymère tribloc $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ .....	21
I.2.1.4. Les interactions tensioactifs-phase inorganique .....	22
I.2.1.5. L'élimination du tensioactif .....	23
I.2.2. Les silices mésoporeuses.....	24
I.2.2.1. La silice de type SBA-15 .....	24
I.2.2.2. Développement sur les films minces.....	26
I.2.3. Les oxydes de titane mésoporeux.....	29
I.2.3.1. Les propriétés de l'oxyde de titane .....	30
I.2.3.2. Les poudres de titane mésostructurés .....	31
I.2.3.3. Les films de titane mésostructurés.....	33
<b>II. La préparation des solides poreux à base de nanoparticules d'argent .....</b>	<b>36</b>
II.1. Méthodes de dopage des matrices sol-gel par des nanoparticules d'argent.....	37
II.1.1. Inclusion directe du précurseur métallique dans le sol .....	37
II.1.2. Imprégnation des matrices d'oxyde par le précurseur métallique.....	38
II.2. Méthodes de réduction des ions d'argent .....	39
II.2.1. La réduction thermique .....	39
II.2.2. La réduction chimique .....	40
II.2.3. La réduction optique.....	41

II.2.3.1.	La réduction optique par absorption à 1 photon .....	41
II.2.3.2.	La réduction optique par absorption à 2 photons.....	43
<b>III.</b>	<b>Les nanomatériaux métalliques pour l'optique.....</b>	<b>44</b>
III.1.	Généralités .....	44
III.2.	Les propriétés optiques des systèmes métalliques .....	45
III.2.1.	La structure de bande .....	45
III.2.2.	La résonance plasmon .....	46
III.2.3.	L'influence de la taille, la forme et l'environnement des nanoparticules .....	47
<b>IV.</b>	<b>Le photochromisme multicolore .....</b>	<b>50</b>
IV.1.	Présentation générale des matériaux photochromiques .....	50
IV.2.	Le photochromisme multicolore des matrices nanocomposites TiO <sub>2</sub> /Ag .....	51
IV.2.1.	Principe général .....	51
IV.2.2.	Formation des nanoparticules d'argent.....	52
IV.2.3.	Oxydation des nanoparticules d'argent.....	53
IV.2.3.1.	Mécanismes de photo-oxydation [201][213] .....	53
IV.2.3.2.	Stabilité des photo-inscriptions.....	54
IV.2.3.3.	Oxydation sélective des NP d'Ag : modifications spectrales et redistribution de tailles de nanoparticules .....	55
IV.2.3.4.	Blanchiment en lumière monochromatique .....	58
IV.2.4.	Influence des conditions environnementales sur l'oxydation des NP .....	59
IV.2.4.1.	Rôle de l'oxygène sur la photo-oxydation des NP .....	59
IV.2.4.2.	Influence du taux d'humidité sur la reformation des NP oxydées [203].....	59
IV.2.5.	Effet mémoire .....	60
<b>V.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>60</b>

## **CHAPITRE II CROISSANCE DE NANOBATONNETS D'ARGENT DANS DES FILMS DE SILICE SBA-15 .... 65**

<b>I.</b>	<b>Les films de silice SBA-15 sans argent .....</b>	<b>65</b>
I.1.	Choix de la silice SBA-15 .....	65
I.2.	Synthèse des films de silice mésoporeuse SBA-15 .....	66
I.3.	Caractérisation des films de silice mésoporeuse.....	67
I.3.1.	Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) .....	67
I.3.2.	Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG) .....	68
I.3.3.	Diffraction des rayons X .....	69
I.3.4.	Microscopie à force atomique AFM .....	72
<b>II.</b>	<b>Les films de silice SBA-15 avec argent .....</b>	<b>73</b>
II.1.	Confinement des nanoparticules d'argent dans la silice SBA-15.....	73
II.2.	Caractérisation des films de silice SBA-15/Ag par spectroscopie UV-visible .....	73
II.3.	Croissance thermique des nanoparticules d'argent .....	75
II.3.1.	Principe général .....	75
II.3.2.	Influence de la concentration du précurseur d'argent .....	76

II.3.3.	Rôle du temps d'imprégnation dans la solution d'argent.....	77
II.3.4.	Effet du solvant .....	83
II.3.5.	Effet de la température du traitement thermique .....	86
II.3.6.	Cinétique de croissance à température fixe .....	88
II.3.7.	Simulations numériques .....	90
II.4.	Croissance chimique des nanoparticules d'argent .....	92
II.4.1.	Principe général .....	92
II.4.2.	Influence de la concentration du précurseur d'argent .....	93
II.5.	Croissance optique des nanoparticules d'argent .....	95
II.5.1.	Principe général .....	95
II.5.2.	Influence de la concentration du précurseur d'argent .....	96
II.5.3.	Effet de la puissance du faisceau laser .....	98
II.5.4.	Cinétique de croissance à intensité lumineuse fixe .....	100
III.	Conclusion .....	102

## CHAPITRE III CROISSANCE DE NANOPARTICULES D'ARGENT DANS DES FILMS DE TITANE MESOSTRUCTURES..... 107

I.	Les films de titane amorphe mésostructurés à organisation désordonnée .....	107
I.1.	Préparation des films TiO <sub>2</sub> par voie sol-gel.....	107
I.2.	Caractérisation des films de TiO <sub>2</sub> sans argent .....	108
I.2.1.	Microscopie Electronique à Balayage et Microscopie Electronique en Transmission .....	108
I.2.2.	Diffraction des Rayons X.....	109
I.2.3.	La microscopie à force atomique AFM.....	110
I.2.4.	Spectroscopie Raman.....	111
I.2.5.	Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) .....	112
I.3.	Confinement des nanoparticules d'argent dans les films TiO <sub>2</sub> .....	113
I.3.1.	Croissance chimique des nanoparticules d'argent.....	114
I.3.1.1.	Influence de la concentration du précurseur d'argent.....	114
I.3.1.2.	Rôle du temps d'imprégnation dans la solution d'argent .....	116
I.3.1.3.	Influence de la concentration de la solution réductrice.....	117
I.3.2.	Croissance thermique des nanoparticules d'argent.....	119
I.3.3.	Croissance optique des nanoparticules d'argent .....	121
I.4.	Stabilité des échantillons.....	123
I.5.	Conclusion .....	123
II.	Les films de titane anatase mésostructurés selon une organisation cubique .....	125
II.1.	Préparation des films TiO <sub>2</sub> par voie sol-gel.....	125
II.2.	Caractérisation des films de TiO <sub>2</sub> sans argent .....	125
II.2.1.	Microscopie Electronique à Balayage et Microscopie Electronique en Transmission .....	125
II.2.2.	Diffraction des Rayons X .....	126
II.2.3.	La microscopie à force atomique AFM .....	127
II.2.4.	Spectroscopie Raman .....	128
II.2.5.	Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) .....	129

II.3.	Confinement des nanoparticules d'argent dans les films $\text{TiO}_2$ .....	129
II.3.1.	Croissance chimique des nanoparticules d'argent .....	130
II.3.2.	Croissance thermique des nanoparticules d'argent .....	132
II.3.3.	Croissance optique des nanoparticules d'argent.....	133
II.4.	Stabilité des échantillons.....	134
II.5.	Conclusion .....	135
III.	Conclusion .....	135

## CHAPITRE IV COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DES FILMS DE TITANE MESOSTRUCTURES $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ..... 139

I.	Les films de titane amorphe mésoporeux à structure désordonnée.....	140
I.1.	Photochromisme des films de titane traités optiquement .....	140
I.1.1.	Effet de l'intensité lumineuse d'insolation.....	140
I.1.2.	Effet de la longueur d'onde d'excitation.....	142
I.1.3.	Effet du temps d'exposition .....	144
I.1.4.	Effet de la polarisation .....	145
I.1.5.	Cycle photochromique .....	146
I.2.	Photochromisme des films de titane traités chimiquement .....	147
I.2.1.	Photochromisme à forte intensité lumineuse.....	147
I.2.1.1.	Insolation à 488 nm .....	147
I.2.1.2.	Insolation à 514 nm .....	151
I.2.1.3.	Cycle photochromique .....	152
I.2.2.	Photochromisme à faible intensité lumineuse.....	153
I.3.	Photochromisme des films de titane traités thermiquement .....	156
I.3.1.	Photochromisme à forte intensité lumineuse.....	156
I.3.1.1.	Insolation à 488 nm .....	156
I.3.1.2.	Cycle photochromique .....	158
I.3.2.	Photochromisme à faible intensité lumineuse.....	159
I.4.	Conclusion .....	160
II.	Les films de titane anatase mésoporeux à structure cubique.....	161
II.1.	Photochromisme des films de titane traités optiquement .....	161
II.1.1.	Photochromisme à forte intensité lumineuse .....	161
II.1.2.	Photochromisme à faible intensité lumineuse .....	162
II.2.	Photochromisme des films de titane traités chimiquement .....	163
II.2.1.	Photochromisme à forte intensité lumineuse .....	163
II.2.2.	Photochromisme à faible intensité lumineuse .....	165
II.3.	Photochromisme des films de titane traités thermiquement .....	167
II.3.1.	Photochromisme à forte intensité lumineuse .....	167
II.3.2.	Photochromisme à faible intensité lumineuse .....	168
II.4.	Conclusion .....	169
III.	Conclusion .....	169

<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>173</b>
<b>PUBLICATIONS DE L'AUTEUR.....</b>	<b>179</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>185</b>



# Liste des abréviations

LabHC	Laboratoire Hubert Curien
MET	Microscopie électronique en transmission
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie à balayage électronique
AFM	Microscopie à force atomique
ATG	Analyse thermogravimétique
ATD	Analyse thermique différentielle
IR	Infrarouge
UV-vis	Ultraviolet-visible
ANR	Agence nationale de la recherche
NP	Nanoparticule
SBA	Santa Barbara Acid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$d_p$	Diamètre des pores
pH	Potentiel d'Hydrogène
$\delta_M$	Charge partielle sur le métal
$E_N$	Electronégativité
N	Nombre de coordination maximale
h	Taux d'hydrolyse
$v$	Vitesse
$\eta$	Viscosité
$\gamma$	Tension d'interface
$\rho$	Densité
$r$	Taux d'évaporation
$g$	Constante de gravité
$m$	Masse

$\omega$	Vitesse de rotation
MCM	Mobil Composition of Matter
M41S	family of mesoporous Molecular Sieves
MSU	Michigan State University
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
FSM	Folded Sheet mesoporous Materials
CMC	Concentration Micellaire Critique
$V$	Volume
HBL	Balance Hydrophile Lipophile
$M$	Masse molaire
P123	$(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$
AMS	Anionic surfactant templated Mesoporous Silica
TLCT	True Liquid Crystal Templating
TMS	Transition Metal oxide mesoporous molecular Sieves
PEO	Polyethylene oxide
PPO	Polypropylene oxide
TMB	Triméthylbenzène
TIPB	Triisopropylbenzène
TMOS	Tetramethyl orthosilicate
CTAB	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
EISA	Evaporation-induced self-assembly
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
TEOS	Tetraethyl orthosilicate
Brij 58	$C_{16}EO_{20}$
F127	$(EO)_{106}-(PO)_{70}-(EO)_{106}$
Brij 56	$C_{16}EO_{10}$
CTACl	Chlorure d'hexadécyltriméthylammonium
Triton X	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$
KLE	Poly(ethylene-co-butylene)-b-Poly(ethylene oxide)

PIB-b-PEO	Polyisobutylene-b-Poly(ethylene oxide)
PPMA	Polyméthacrylate de méthyle
CFC	Cubique à Face Centrée
Li	Facteur de dépolariation
$\alpha_i$	Polarisabilité
$\varepsilon$	Constante diélectrique
$n$	Indice de réfraction
AC	Mode acoustique
TE	Transverse Electric
TM	Transverse Magnetic
SPR	Surface Plasmon Résonance
$\lambda$	Longueur d'onde
$\sigma_{ext}$	Section efficace d'extinction
TTIP	Tétraisopropoxyde de titane
$E_L$	Polarisation du laser
I	Intensité lumineuse

# INTRODUCTION GENERALE

---



## Introduction générale

La recherche sur les matériaux mésostructurés a connu des avancées significatives ces dernières années. L'intérêt croissant envers ces structures trouve ses motivations dans la possibilité de contrôler un certain nombre de leurs caractéristiques nanométriques (taille des pores, géométrie de la phase micellaire, taille des particules, etc.) à partir de paramètres expérimentaux, par exploitation des possibilités de la chimie sol-gel et des propriétés d'auto-assemblage des tensioactifs en solution aqueuse. En conséquence, ces matériaux peuvent être utilisés en qualité de matrices « hôtes » pour faire croître des nanoparticules métalliques. Les matériaux hybrides obtenus se distinguent par un comportement optique remarquable caractérisé notamment par le phénomène de résonance plasmon de surface localisée, phénomène qui se manifeste par l'émergence d'une bande d'absorption dans le spectre UV/visible du matériau, dont les propriétés spectrales dépendent de la morphologie, de l'organisation des particules et de leur environnement local. Le contrôle de ces propriétés structurales de façon précise est un enjeu important en science des matériaux pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Dans ce cadre très général, un axe de recherche a été développé au sein du laboratoire Hubert Curien dans le cadre du projet ANR POMESCO, qui portait sur l'étude de la photo-croissance organisée et des propriétés optiques de nano-objets métalliques et semi-conducteurs dans des matériaux diélectriques massifs ou en couches minces. Dans le but de contrôler la croissance et l'organisation de nanoparticules métalliques, des procédés de synthèse ont été mis en œuvre en utilisant comme « moule » des matériaux mésostructurés à base de silice ou de titane. Ainsi trois protocoles de croissance ont été ainsi proposés et étudiés: par réduction thermique, chimique et optique. Suite aux résultats obtenus, le projet ANR UpColor a été initié ayant pour objectif le développement d'inscription multicolore reconfigurable haute résolution basée sur le photochromisme multicolore des matériaux  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

C'est donc dans ce contexte que ce travail de thèse pluridisciplinaire a été réalisé. Il s'étend de la synthèse de matériaux mésoporeux à leur utilisation en tant que matrices hôtes pour faire croître des nanoparticules d'argent, en passant par l'étude des propriétés optiques et photochromiques de ces matériaux nanocomposites.

Chaque point soulevé précédemment ainsi que l'étude bibliographique seront approfondis dans la suite du manuscrit qui s'organise en quatre chapitres et dont les contenus respectifs sont abordés ci-dessous.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art des matériaux mésostructurés constitués d'une matrice au sein de laquelle se trouvent incorporées des nanoparticules métalliques. Dans une première partie, un bref rappel sur le principe de la synthèse par voie sol-gel sera donné. Les méthodes d'élaboration des matériaux à base de silice ou de titane mésostructurés seront ensuite détaillées. Dans une deuxième partie, la formation de nanoparticules métalliques sera présentée : elle mettra en œuvre un processus d'imprégnation des matrices mésoporeuses par des sels ou de complexes métalliques suivi d'une réduction de ces espèces. Les propriétés optiques de ces structures à base de nanoparticules métalliques seront décrites dans la troisième partie. Enfin le phénomène du photochromisme multicolore sera présenté. Les propriétés photochromiques des films  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  ainsi que l'influence des conditions expérimentales sur ces propriétés seront décrites. L'intérêt du photochromisme pour l'écriture réversible de motifs sera souligné.

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude de la croissance de nanobâtonnets d'argent dans des films de silice mésostructurés SBA-15. Après avoir décrit la synthèse et la caractérisation des films minces préparés, nous étudierons la croissance des nanoparticules d'argent. Nous montrerons que la réduction thermique des ions argent conduit à des nanoparticules sphériques ou à des bâtonnets. L'influence de nombreux paramètres tels que le temps d'imprégnation du film dans la solution d'argent, la température et le temps de réduction sera présentée. La réduction par voie chimique permettra d'obtenir des nanosphères ou des nanobâtonnets d'argent en fonction de la concentration en ions argent. Enfin, nous étudierons la croissance optiquement induite des nanoparticules, en montrant notamment le rôle de la puissance du faisceau laser.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons la croissance de nanoparticules d'argent dans des films de titane mésoporeux amorphe ou de structure cubique. Nous montrerons que quelque soit l'organisation de la matrice, la couleur des films sera liée au procédé de réduction des ions argent : ainsi des films bruns seront obtenus avec la réduction optique, des films gris avec la réduction thermique et des films rouge-violet ou orange avec la réduction chimique. Nous montrerons que cette différence de couleur proviendra de la différence de distribution de taille et de localisation des nanoparticules dans le film.

Le dernier chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude du comportement photochromique des films  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  décrits dans le chapitre précédent, et ceci après insolation avec une lumière laser visible. Nous démontrerons la dépendance du comportement vis-à-vis de nombreux paramètres tels l'intensité lumineuse reçue par l'échantillon, la longueur d'onde d'excitation ou le temps d'exposition à la lumière incidente. Nous caractériserons les variations spectrales, les changements de couleur ainsi que la déformation et l'oxydation des nanoparticules sous des illuminations visibles. L'effet de la polarisation du laser, ainsi que la réversibilité du processus photochromique seront aussi présentés.

La conclusion sera l'occasion de faire un bilan de ce travail, de rappeler les faits importants et marquants des différentes étapes de cette thèse et de discuter des perspectives et de la suite à donner à ce travail.





# **CHAPITRE I**

## **BIBLIOGRAPHIE**

### **ET CONTEXTE DE L'ETUDE**

---



## Chapitre I Bibliographie et contexte de l'étude

Ce chapitre est consacré à l'étude des matériaux nanocomposites formés d'une matrice au sein de laquelle se trouvent incorporées des nanoparticules métalliques. Un bref rappel sur la synthèse des matériaux mésostructurés sera tout d'abord présenté. Ensuite, les méthodes de dopage de ces matrices à l'aide de sels ou de complexes métalliques seront décrites. L'accent sera également mis sur les propriétés optiques de ces matériaux nanocomposites. Nous terminerons ce chapitre en rappelant les propriétés photochromiques des matrices à base d'oxyde de titane et d'argent.

### I. Généralités sur les matériaux mésostructurés

Selon les conventions IUPAC et la nature des pores [1], les matériaux poreux peuvent être classés en trois grandes familles : microporeux si le diamètre  $d_p$  des pores est inférieur à 2 nm, mésoporeux si  $2 < d_p < 20$  nm, et macroporeux si  $d_p > 20$  nm. Parmi les solides de ces trois familles, les matériaux mésoporeux connaissent un essor considérable grâce à leurs caractéristiques inhabituelles telles qu'une grande surface spécifique, un grand volume poreux, ainsi qu'une porosité régulière et ajustable garantissant l'accessibilité des pores. Les solides mésoporeux sont obtenus par la voie sol-gel en présence de surfactants, offrant ainsi de nombreuses possibilités de fonctionnalisation lors de la synthèse ou à la suite de la synthèse. L'obtention de ce type de matériaux est basée sur l'auto-organisation de molécules tensioactives (surfactants) en micelles, autour desquelles les espèces inorganiques se condensent. Les micelles jouent le rôle de gabarit ou « template », et sont ensuite éliminées pour laisser apparaître un réseau de pores présentant une organisation périodique. Plusieurs organisations et distributions de pores sont susceptibles d'être obtenues en fonction de nombreux paramètres. L'objectif de cette partie est de rappeler le principe de la méthode sol-gel, l'obtention de matériaux à base de silice ou de titane mésostructuré et de présenter l'état des recherches réalisées sur ces types de matériaux.

#### I.1. Généralités sur la méthode sol-gel

Le procédé sol-gel introduit en 1845, par le chimiste Français J.J Ebelmen [2] permet l'élaboration de matériaux de grande pureté et homogénéité et leur mise en forme variée (poudres, films...). Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation. L'avantage du procédé est la possibilité de travailler à des températures proches de la température ambiante et d'obtenir des matériaux poreux facilement dopé par

l'insertion d'éléments actifs. Cependant, il peut aussi présenter certains désavantages tels que la nécessité de contrôler un certain nombre de paramètres expérimentaux qui gouvernent la structure finale du matériau limitant ainsi le champ des applications.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par procédé sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs organométalliques. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, il existe deux voies de synthèse sol gel [3]: la voie inorganique et la voie organique. Seule la voie organique sera considérée dans notre travail, et le mot procédé sol-gel lui sera entièrement dédiée.

### **I.1.1. Les mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel**

L'élaboration du réseau inorganique, par procédé sol-gel, se déroule à partir d'une solution contenant des précurseurs organométalliques généralement des alcoxydes de formule  $M(OR)_n$ , où M est un métal ou un métalloïde de degré d'oxydation n et R une chaîne alkyle. Le procédé de synthèse sol-gel se décompose en deux principales étapes qui sont l'hydrolyse (réaction d'initiation) et la condensation (polymérisation des précurseurs).

#### **I.1.1.1. L'hydrolyse**

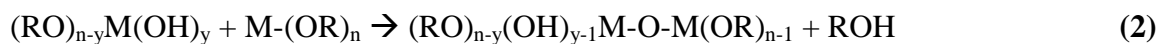
L'hydrolyse est l'étape d'activation nécessaire à la génération des groupements hydroxyles  $-OH$  et au relâchement de molécules d'alcool (ROH). Elle est initiée dès l'ajout de l'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution contenant l'alcoxyde métallique [4]. L'équation chimique de la réaction d'hydrolyse est présentée ci-après :



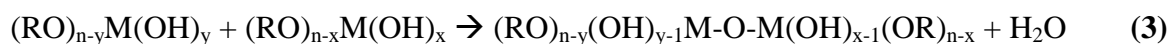
#### **I.1.1.2. La condensation**

Le processus de condensation (formation des dimères...) est véhiculé par une succession de réactions physicochimiques qui conduisent à l'assemblage des entités formant le gel pour générer le matériau désiré. Cette étape commence souvent dès que les groupements hydroxo sont formés, avant même que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Durant cette étape, on doit considérer deux mécanismes compétitifs: l'alcoxolation et l'oxolation [5]. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales.

- L'alcoxolation qui se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un est partiellement hydrolysé. Il en résulte la libération d'une molécule d'alcool. Le mécanisme reste le même celui de l'hydrolyse.



- L'oxolation qui se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. C'est la même réaction que l'alcoxolation mais avec élimination d'une molécule d'eau.



La compétition entre l'hydrolyse et les autres réactions de condensation conditionne la structure et la morphologie du réseau d'oxyde métallique formé (Tableau 1). En effet, un fort taux d'hydrolyse favorise la polymérisation linéaire et donc la croissance linéaire du réseau, alors qu'un fort taux de condensation favorise la nucléation facilitant la formation d'espèces oligomères très ramifiées qui conduisent à une solution colloïdale.

La contribution de chacune de ces réactions peut être modulée en faisant varier des paramètres clés tels que la nature du précurseur, les substituants, la température, le pH, le catalyseur, la concentration, le type du solvant et le rapport eau/alcoxyde. Lorsque ces réactions sont achevées, il y aura une formation d'un système appelé gel de plus grande complexité moléculaire et emprisonnant le solvant. Le gel formé avec un fort taux d'hydrolyse est appelé « gel polymérique ». Cependant, la structure obtenue avec un fort taux de condensation est une structure à larges pores appelée « gel colloïdal ». La transformation de la solution en un amas solide est généralement nommée la transition sol-gel. En fonction du mode de séchage du gel, le matériau provenant d'une même solution peut prendre des formes très différentes : matériaux massifs ou xérogels (monolithes de verres et de céramiques, poudres), aérogels, fibres, composites, gels poreux ou membranes.

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Produits obtenus
Lente	Lente	Colloïdes/ sol
Rapide	Lente	Gel, polymères
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

**Tableau 1** Produits obtenus en fonction de la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation [5].

## I.1.2. Les paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol gel

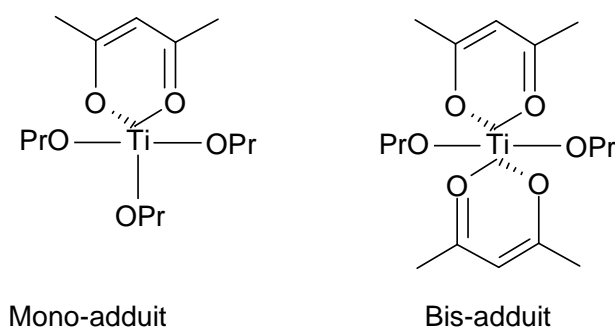
### I.1.2.1. La nature du précurseur métallique

Le choix du précurseur métallique se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer [6]. Les métaux les plus utilisés sont le zirconium (Zr), l'étain (Sn), l'aluminium (Al), le titane (Ti) et le silicium (Si). Le tableau 2 donne les caractéristiques physiques des centres métalliques de titane et de silice utilisés dans le procédé sol gel. Les métaux de transition comme le titane sont moins électronégatifs que la silice et possèdent une plus grande charge partielle [3]. En conséquence, les alcoxydes de titane réagissent plus rapidement que ceux de silice et d'une façon très exothermique lorsqu'ils sont en présence d'eau. Cette rapidité d'hydrolyse est aussi provoquée par le fort caractère électrophile des précurseurs de titane dû au fait qu'ils peuvent augmenter leur degré de coordination lorsqu'ils se trouvent dans un solvant non polaire. Il en résulte des oligomères plus ou moins condensés, dans lesquels le centre métallique possède un nombre de coordination supérieur au monomère alcoxyde.

Métal	Si	Ti
$\delta_M$	+0,32	+0,60
$E_N$	1,74	1,32
$N$	4	6

**Tableau 2** Paramètres caractéristiques des centres métalliques conditionnant la cinétique de polymérisation avec  $\delta_M$  charge partielle,  $E_N$  électronégativité,  $N$  nombre de coordination maximale.

L'hydrolyse des alcoxydes de silicium est une réaction relativement lente. Il est impératif d'ajouter un agent catalyseur lors de la synthèse du sol. Inversement, un agent chélatant est souvent utilisé pour ralentir l'hydrolyse des alcoxydes de titane. L'acétylacétone ou penta-2,4-dione est utilisée dans la synthèse des films de titane décrits dans ce manuscrit pour son pouvoir chélatant très puissant et stabilisant de nombreux alcoxydes métalliques. Lors de l'ajout de l'acétylacétone sur l'isopropoxyde de titane, des complexes sous forme mono ou bis-adduit (Figure 1) sont obtenus, dans lesquels la coordination du titane augmente de une ou deux unités respectivement par rapport au composé de départ ce qui ralentit l'hydrolyse.



**Figure 1** Structure moléculaire du précurseur  $Ti(OPr)_4$  en présence de l'acétylacétone.

### ***1.1.2.2. L'influence des substituants***

Les substituants présents sur le centre métallique ont aussi une influence importante sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation grâce aux effets électrodonneurs ou électroattracteurs [7]. Ces effets électroniques vont respectivement enrichir ou appauvrir la densité électronique du métal. Pour les alcoxydes de silicium, il a été prouvé que la vitesse d'hydrolyse décroît lorsque la taille des substituants R augmente. Il en est de même pour l'hydrolyse des alcoxydes de titane. En effet, l'augmentation de la taille des substituants (effet stérique) entraîne une diminution de la charge partielle positive sur les centres métalliques. A l'inverse, l'électronégativité des substituants peut favoriser l'hydrolyse au détriment de la condensation, grâce à l'augmentation de la charge positive partielle sur le centre métallique.

### ***1.1.2.3. L'influence du pH***

Le pH joue un rôle critique dans les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces inorganiques [5][8][9]. La morphologie des structures obtenues va donc dépendre du pH puisque les cinétiques de formation en dépendent.

La réaction d'hydrolyse peut être catalysée par un acide ou par une base. En milieu acide, le cation  $H_3O^+$  attiré par l'oxygène facilite la substitution des groupes  $OR^-$  de l'alcoxyde par les groupes  $OH^-$ , entraînant son départ sous forme  $R-OH$ . En milieu basique, c'est l'attaque nucléophile des ions  $OH^-$  sur l'atome de silicium qui provoque le départ de l'alcoxyde. Il a été démontré que la vitesse d'hydrolyse des liaisons siloxanes est élevée pour des valeurs de pH faibles ( $<4$ ) et élevées ( $>9$ ). Cependant, elle passe par un minimum à  $pH=7$ .

La réaction de condensation générant le réseau tridimensionnel silicique, dépend de l'acidité des silicates en solution. Au-dessus du point isoélectrique ( $pH \approx 2$ ), les silicates déprotonés  $R-O^-$  sont peu réactifs et la condensation peut prendre plusieurs heures. À  $pH=2$ , la vitesse de condensation est au minimum. Lorsque le pH augmente, les anions silicates se



forment et attaquent les molécules déjà hydrolysées et cela favorise la ramification des structures siliciques. Pour des  $\text{pH} < 2,5$ , la polymérisation se fait par attaque électrophile des cations silicates.

#### **1.1.2.4. Le taux d'hydrolyse ( $h$ )**

Les alcoxydes sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs et l'eau dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand  $-\text{OR}$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le taux d'hydrolyse est un paramètre essentiel dans le procédé sol-gel. Il est défini par le rapport de concentration entre l'eau et le précurseur d'alcoxyde :  $h = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}(\text{OR})_n]$  [10][11]. En fonction de la valeur de  $h$ , la réactivité de la réaction d'hydrolyse ou de condensation est favorisée. Si la réaction de condensation consiste en l'élimination d'une molécule d'eau, la vitesse de cette réaction diminue s'il y a de l'eau en excès. C'est pourquoi, il y a un rapport  $h$  optimal pour obtenir les temps de gel les plus courts, la valeur optimale variant légèrement avec la dilution et étant comprise entre 4 et 8. D'autre part, en présence d'eau en excès, il y a possibilité de démixtion de phase au détriment de la gélification, et pour pallier à ce problème, il faut opérer à un faible taux d'hydrolyse en présence d'une forte concentration d'alcoxyde.

#### **1.1.3. Les différentes techniques de dépôts de couches minces par voie sol-gel**

Les films minces peuvent être préparés suivant un grand nombre de techniques [12]. Les deux procédés les plus connus pour réaliser des couches minces poreuses sont le dip-coating (trempage-retrait) [13] et le spin-coating (enduction centrifuge) [14]. Ces techniques sont basées sur la formation d'un film liquide contenant les solvants, surfactants et précurseurs, concomitante avec l'évaporation du solvant. Cette évaporation est considérée comme responsable de l'organisation du surfactant en des mésophases autour desquelles la condensation du précurseur a lieu. Les réactions d'hydrolyse et de condensation se produisent spontanément à l'air. L'épaisseur du film déposée est une fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques :

- La vitesse de dépôt  $v$  en  $\text{cm/s}$
- La viscosité de la solution  $\eta$  en Poiseuille (PI) :  $1 \text{ PI} = 1 \text{ Kg/m.s}$
- La tension d'interface liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  en  $\text{J/m}^2$

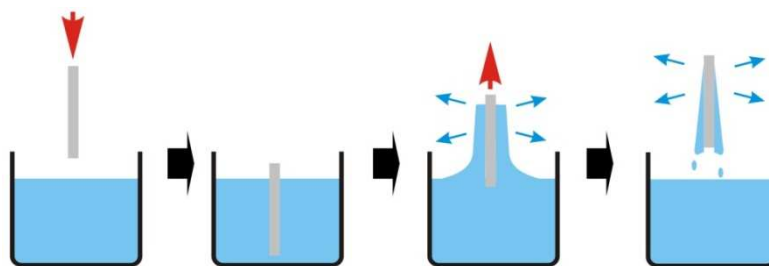
- La densité de la solution  $\rho$  en  $\text{g/cm}^3$
- Le taux d'évaporation  $r$  en  $\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$

### 1.1.3.1. La technique trempage-retrait

La technique trempage-retrait ou « dip-coating », utilisée lors de notre étude pour le dépôt de couches minces de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , consiste à plonger le substrat dans le bain d'alcoxyde et à le retirer à vitesse constante. Pendant la remontée, la solution va s'écouler le long du substrat. L'évaporation rapide des solvants provoque une augmentation de la concentration en espèces inorganiques qui réagissent entre elles pour former un gel. Les modifications structurales des films sont induites pendant le tirage par le drainage du sol, par la condensation, l'évaporation des solvants et par les forces capillaires. Le dispositif de dip-coating est installé en salle blanche afin d'éviter la présence de poussières sur les dépôts. Cette technique est connue pour permettre de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces du substrat à revêtir de plusieurs  $\text{m}^2$  et avec une épaisseur variant de 100 nm à quelques dizaines de micromètres. Un des avantages de cette technique est la facilité de formation de films sur des surfaces non-planaires. L'épaisseur est donnée par la relation de Landau-Levich [15]:

$$e = \frac{0,94(\eta v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

$g$  est la constante de gravité en  $\text{N/Kg}$



**Figure 2** La méthode "dip-coating".

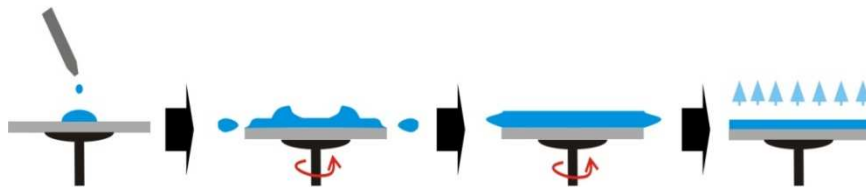
L'épaisseur du film augmente donc avec la vitesse de tirage et la viscosité du sol, et diminue avec la tension d'interface. Cette dernière dépend de la température et de l'hygrométrie. L'épaisseur peut donc être modifiée en jouant sur ces différents paramètres.

### 1.1.3.2. La technique enduction-centrifuge

La méthode enduction-centrifuge ou « spin-coating » consiste à élaborer le film par centrifugation du sol sur un substrat. Les mécanismes sont similaires à ceux intervenant pour le dip-coating. Quatre étapes peuvent être distinguées : le dépôt de la solution, le « spin-up », le « spin-off » et l'évaporation comme représenté sur la figure 3. Dans la première étape, un excès de liquide est déposé sur la surface du substrat. Cet excès s'écoule radialement vers l'extérieur, sous l'effet de la force centrifuge, durant la phase de spin-up. Puis il s'écoule sur le périmètre. Il est éjecté sous forme de gouttelettes, c'est le spin-off. Durant cette phase, l'élimination du liquide en excès diminue quand le film s'amincit, car il devient ainsi plus résistant à l'écoulement. Finalement, l'évaporation a lieu conduisant à la formation de films minces uniformes. Un des avantages de cette méthode est la tendance du film à être très uniforme en épaisseur (de 100 nm à quelques micromètres). Cependant, l'utilisation de cette méthode est restreinte à des substrats plats. La modélisation de Meyerhofer donne l'épaisseur du dépôt suivant la relation suivante [16]:

$$e = \left(1 - \frac{m^0}{m}\right) \left(\frac{3\eta r}{2\omega^2 m^0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

- $m$ , la masse du solvant volatil par unité de volume et  $m^0$  la valeur initiale en g
- $\omega$ , la vitesse de rotation en rad/s



**Figure 3** La méthode "spin-coating".

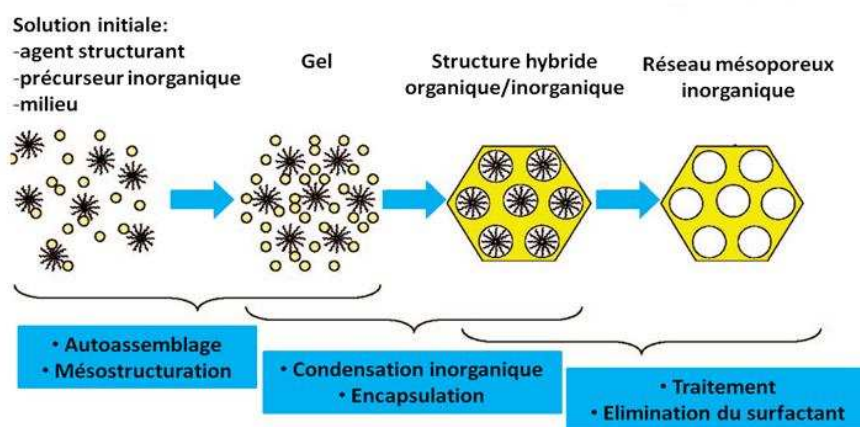
L'épaisseur du film est donc inversement proportionnelle à la vitesse de rotation. De plus, elle croît avec le taux d'évaporation, et la viscosité du sol. Ces deux paramètres dépendent des conditions expérimentales. Le taux d'évaporation augmente avec la température, et la viscosité du sol augmente avec le taux d'humidité, la concentration de composés non volatils et diminue quand la température augmente. En changeant ces paramètres, il est possible, là aussi, de modifier l'épaisseur des films.

### I.1.3.3. Autres méthodes de revêtements

On peut par ailleurs signaler d'autres méthodes de revêtement telles que le roll-coating ou enduction laminaire (le substrat est défilé sur un rouleau dont une partie est imprégnée dans la solution), spray-coating ou aérosol-gel [17] (consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose), et l'ink-coating (ou revêtement par jet d'encre, sorte de micro spray-coating).

## I.2. Les matériaux à porosité mésoordonnée

Les matériaux mésoporeux (tout solide contenant des pores entre 2 et 50 nm) ont vu le jour en 1992 avec la synthèse du matériau, dénommé MCM (Mobil Composition of Matter) par les chercheurs de la société Mobil [18][19]. Dès lors, de nombreuses recherches sur des matériaux mésostructurés ou mésoporeux avec des compositions chimiques diverses ont été rapportées. Plusieurs familles de matériaux poreux ont été découvertes : M41S [18][19], SBA[20], MSU [21][22][23], HMS [24][25], et FSM-16 [26][27]. Ils sont formés par condensation d'un précurseur inorganique autour d'une combinaison de « templates » ou agents structurants grâce à une réaction par voie sol-gel. Le réseau mésoporeux inorganique formé après élimination du surfactant présente une grande souplesse en termes de structure, texture et fonctionnalité.



**Figure 4** Illustration schématique du procédé de synthèse des matériaux mésoporeux [28].

### I.2.1. L'agent structurant

La chimie du surfactant est un sujet clé dans l'étude de la synthèse des matériaux mésoporeux et aussi dans la compréhension des mécanismes détaillés de formation des structures mésoporeuses. La nature du surfactant gouverne la taille et la structure des pores, l'épaisseur des murs, les phases et symétries des matériaux. Les surfactants aussi appelés

tensioactifs ou détergents, sont des molécules amphiphiles constituées d'une chaîne hydrophobe et d'une tête polaire [29][30]. Cette structure chimique leur confère une grande activité aux interfaces entre différents milieux où ils ont tendance à s'adsorber. L'utilisation de ces agents dans la synthèse des matériaux mésoporeux est basée sur le concept de l'empreinte moléculaire : l'autoassemblage de ces types de molécules aboutit à des mésophases permettant de structurer le réseau inorganique.

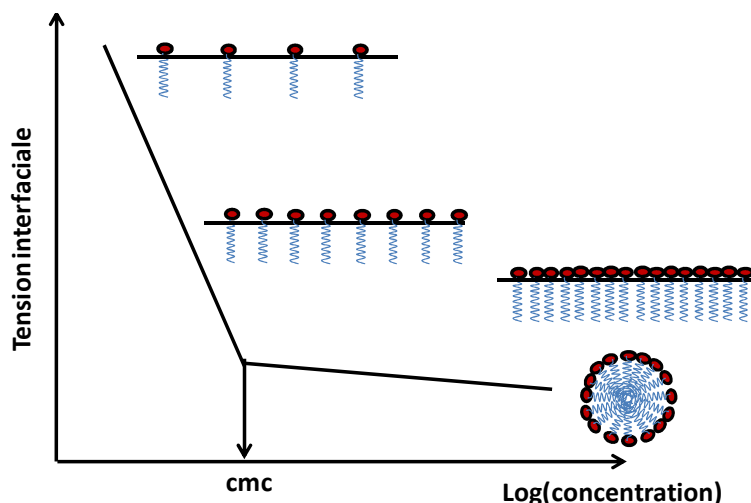
Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. Suivant la nature de la tête polaire, on distingue généralement quatre grandes catégories de tensioactifs [29][31]:

- Les tensioactifs anioniques : ils possèdent un groupe polaire chargé négativement et lié de façon covalente à la partie hydrophobe du tensioactif constituée d'une longue chaîne alkyle.
- Les tensioactifs cationiques : ils possèdent un groupe polaire chargé positivement comme les ammoniums quaternaires à longue chaîne alkyle qui ont été les premiers à être utilisés dans la synthèse des MCM.
- Les tensioactifs non-ioniques : ils possèdent des groupes polaires non chargés en solution aqueuse formés d'une chaîne polyoxyéthylène. La chaîne hydrophobe peut être une chaîne alkyle ou une chaîne polyoxypropylène.
- Les tensioactifs zwitterioniques : ils possèdent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH neutre. Leur charge dépend du pH, de la force ionique et du solvant.

#### ***1.2.1.1. L'autoagrégation ou la micellation***

La propriété essentielle des tensioactifs qui gouverne la formation des matériaux mésoporeux est la possibilité de leur auto-agrégation en micelles dès que leur concentration dépasse un certain seuil. Cette organisation est due au fait qu'à l'interface eau/air, la partie hydrophobe du tensioactif se trouve dans un environnement plus favorable que dans la solution où elle est entourée de molécules d'eau. Lorsqu'on augmente leur concentration dans l'eau (et pour une température supérieure à la température de Krafft [32]), les molécules de tensioactifs s'accumulent à l'interface jusqu'à ce que la tension de surface atteigne sa valeur minimale. À partir de cette concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), l'interface est saturée et les molécules, au sein même du liquide, vont s'associer pour former

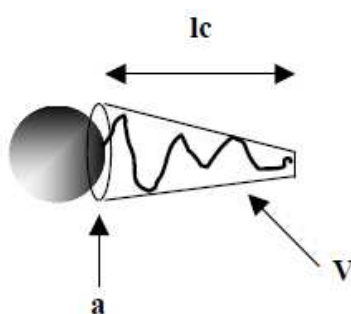
des micelles car dans cet état, les parties hydrophobes sont dans une situation énergétique plus favorable et le système est plus stable (Figure 5). La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif ; elle diminue avec l'augmentation de longueur de la chaîne hydrophobe, la valence du contre-ion, la force de l'ion en solution, et augmente avec le rayon du contre-ion, le pH et la température.



**Figure 5** Représentation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif [33].

#### 1.2.1.2. Les mésophases formées

Une molécule de tensioactif peut se schématiser sous forme d'un cône de la manière suivante :



où  $V$  représente le volume de la chaîne hydrophobe,  $a$  la surface de la tête polaire et  $l_c$  la longueur de la queue.

Au delà de la valeur de la concentration micellaire critique, les molécules de tensioactifs s'organisent de manière à minimiser les interactions entre les parties hydrophobe et hydrophile et à diminuer l'interface solvant/surfactant. La forme des micelles ainsi formées est

prédite par la valeur du facteur de forme ou le paramètre d'empilement  $\alpha$  donné par l'équation suivante [34][35]:

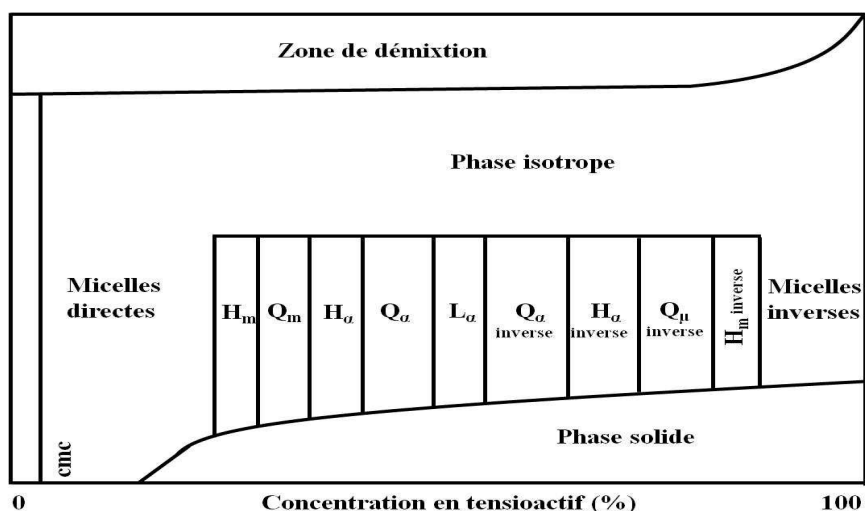
$$\alpha = a.l_c / V \quad (6)$$

La valeur de  $\alpha$  diffère avec les différents surfactants. Cela est dû à la différence de têtes et de queue entre les différents groupes. Par conséquent, les dimensions relatives de la queue et de la tête sont des facteurs régissant l'autoassemblage des tensioactifs dans les différentes structures géométriques. Les différentes géométries des molécules amphiphiles observées en fonction du paramètre d'empilement ainsi que de la géométrie de l'édifice sont présentées dans le tableau 3 [36].

$\alpha$	Forme du tensioactif	Micellation et objet formé
$\alpha > 3$	Cône	micelle sphérique
$2 < \alpha < 3$	tronc du cône aplati	micelle globulaire
$1 < \alpha < 2$	tronc du cône	vésicule
$\alpha \sim 1$	Cylindre	bicouche plane
$\alpha < 1$	tronc du cône inversé	micelle inverse

**Tableau 3** Corrélation entre paramètre d'empilement et forme du tensioactif et mode d'auto-organisation.

Lorsque la concentration en surfactant augmente encore, la distance entre les micelles formées diminue et ces dernières forment les mésophases structurées ou les phases mésomorphes. Le diagramme binaire général eau-tensioactif est schématisé sur la figure 6, avec une succession de nombreuses phases de cristaux liquides lyotropes en fonction de la concentration en tensioactif. En général, plus la concentration est élevée, plus le système va s'ordonner et plus les micelles seront compactes. Le processus peut continuer avec formation de micelles avec des têtes polaires orientées vers l'intérieur pour former des phases inverses. Chaque phase présentée correspond à la formation d'une mésostructure (Figure 6).



**Figure 6** Diagramme de phase idéal d'un système binaire eau- tensioactif [37] avec  $H_m$  Hexagonale micellaire,  $Q_m$  Cubique micellaire,  $H_a$  Hexagonale colonnaire,  $Q_a$  Cubique bicontinue,  $L_a$  Lamellaire,  $Q_a$  inverse Cubique bicontinue,  $H_a$  inverse Hexagonale colonnaire,  $Q_u$  inverse Cubique micellaire,  $H_m$  inverse Hexagonale micellaire.

La balance hydrophile lipophile HBL définie par la relation (7) est un autre paramètre souvent utilisé pour traduire l'importance relative des groupements hydrophiles par rapport aux groupements hydrophobes d'une solution contenant un tensioactif généralement non ionique.

$$HBL = 20 \frac{M_H}{M_H + M_L} \quad (7)$$

où  $M_H$  et  $M_L$  désignent respectivement la masse molaire des groupements hydrophiles et lipophiles du tensioactif. Cette équation montre que la HBL est arbitrairement comprise entre 0 et 20. Les molécules hydrophiles sont caractérisées par une HBL supérieure à 11. Inversement, une valeur inférieure à 11 traduit le caractère lipophile d'une molécule.

### 1.2.1.3. Le diagramme de phase du copolymère tribloc $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$

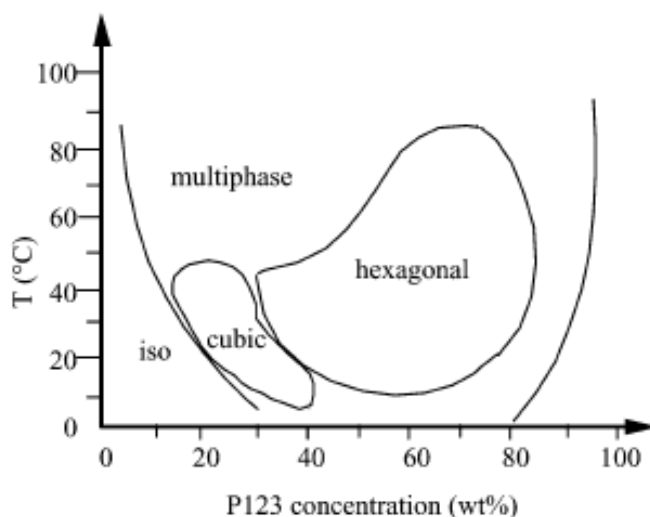
Les diagrammes de phase peuvent avoir des allures très différentes selon la nature du tensioactif. Le surfactant utilisé dans notre travail expérimental est un copolymère tri-bloc  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$  (EO=oxyde d'éthylène et PO= Oxyde de propylène). EO constitue la partie hydrophile et PO la partie hydrophobe. Ce tensioactif est utilisé comme « template » supramoléculaire pour la synthèse des matériaux mésoporeux ordonné à larges pores à cause de la facilité de manipulation, son faible coût et sa biodégradabilité. Commercialement, il est



connu sous le nom de Pluronic (BASF) ou Synperonic (ICI). En fonction du rapport x/y, des familles différentes de matériaux présentant des structures différentes peuvent être formés :

- Rapport faible :  $(EO)_5(PO)_{70}(EO)_5$ , une structure lamellaire est obtenue préférentiellement.
- Rapport moyen :  $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ ,  $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$ , une structure hexagonale est favorisée.
- Rapport fort :  $(EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106}$ , une structure cubique est formée.

Le diagramme binaire avec l'eau du copolymère tribloc P123  $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ , utilisé dans le travail, est représenté sur la figure 7 [38].



**Figure 7** Diagramme binaire du copolymère tribloc P123 avec l'eau.

#### **1.2.1.4. Les interactions tensioactifs-phase inorganique**

La synthèse des matériaux avec des tensioactifs structurants est réalisée grâce aux interactions entre la tête polaire du tensioactif S et le précurseur inorganique I. La partie S peut être chargée positivement, négativement ou non suivant la nature du tensioactif utilisé. La partie I peut être chargée négativement ou positivement suivant le pH, ou, se présente sous forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés ( $I^0$ ). Plusieurs types d'interactions peuvent être mis en jeu qui permettent de conduire à la synthèse de plusieurs familles de matériaux mésoporeux :

- Le mode  $S^+I^-$  : interactions électrostatiques entre des précurseurs inorganiques (I) chargés négativement et des molécules organiques tensioactives (S) chargées

positivement en milieu basique (S : triméthyle ammonium). i.e. MCM-41, MCM-48, MCM-51 [18][19], FSM-16 [26][27].

- Le mode  $S^+I^-$  : interactions électrostatiques entre des espèces précurseur cationiques  $I^+$  et un surfactant anionique  $S^-$  en milieu acide (S : sulfonate). i.e. oxydes d'aluminium, de fer, de plomb [39][40], AMS [41][42].
- Les modes  $S^+X^-I^+$  et  $S^-M^+I^-$  : interactions électrostatiques par intercalation de contre-ions médiateurs de charges opposées en quantité stœchiométrique entre le tensioactif et le précurseur inorganique ayant même formes et charges ioniques. Ils se font dans des milieux acides et basiques respectivement. ( $S^+$  : triméthyl ammonium ;  $X^-$  :  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $S^-$  : phosphate;  $M^+$  :  $Na^+$ ,  $K^+$ ). i.e. SBA-1, SBA-2, SBA-3 [20], HMS [24][25], TLCT [43] et oxydes d'aluminium et de zinc [39][40].
- Le mode  $S^0I^0$  : interactions par liaisons hydrogènes entre un tensioactif neutre, telles les amines primaires à longues chaînes  $C_nH_{2n+1}NH_2$  ( $n= 8$  à  $18$ ) et un précurseur inorganique sous forme d'hydroxyde. i.e. HMS [24].
- Le mode  $N^0I^0$  : interactions par liaisons hydrogènes entre un tensioactif non-ionique à base d'oxyde de polyéthylène  $R-(OCH_2-CH_2)_nOH$  et un précurseur inorganique sous forme hydroxyde très faiblement chargé après hydrolyse de l'alcoxyde. i.e. MSU [21][22] [23], SBA-15 [44][45], TLCT [43].
- Le mode S-I : interactions par liaisons covalentes effectives entre le tensioactif et le précurseur inorganique (S : amine). i.e. Nb-TMS [46][47], Ta-TMS [48].

#### **1.2.1.5. L'élimination du tensioactif**

La libération de la porosité est l'étape qui suit la structuration du précurseur inorganique autour des tensioactifs jouant le rôle de « template ». Elle est nécessaire pour stabiliser la mésophase et pour obtenir des matériaux poreux en éliminant le surfactant. La technique de libération de la porosité des matrices la plus utilisée est la calcination. Dans la plupart des études réalisées, elle consiste à chauffer le matériau à des températures de  $550^\circ C$  sous flux d'air pendant 8 heures. Cependant, la température exigée pour éliminer le surfactant varie suivant sa nature. Les surfactants non ioniques sont éliminés à des températures plus basses que les surfactants ioniques [45]. Durant le chauffage, la condensation du précurseur inorganique se poursuit et le réseau inorganique se contracte. Cette contraction est plus importante lorsque la température de chauffage est plus élevée [49] et le matériau initial est moins condensé [50]. D'autres méthodes peuvent être aussi utilisées pour libérer la porosité

telles que la méthode d'extraction au soxhlet avec un solvant comme l'éthanol [45] ou l'éthanol en milieu acide [51], ou l'extraction par ozonolyse [52][53].

### **I.2.2. Les silices mésoporeuses**

La silice est très certainement l'oxyde le plus courant à la surface de la terre. C'est un matériau de base de l'industrie céramique, en particulier dans l'industrie verrière. Le verre de silice pure est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un très bon diélectrique et il est transparent aux rayonnements ultraviolets. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. La silice est obtenue facilement par voie sol-gel et c'est historiquement le premier matériau mésoporeux qui a été synthétisé par cette méthode. Cette synthèse a constitué le point de lancement de nombreuses études sur la synthèse de matériaux mésostructurés étendant ainsi le concept de gabarit supramoléculaire et de nombreux nouveaux matériaux ont vu le jour. Un grand nombre de paramètres tels que les conditions de synthèse, la nature du précurseur silicique et le type de tensioactifs peuvent influencer sur l'organisation du matériau finalement obtenu. Les silices mésoporeuses se caractérisent par leurs surfaces spécifiques élevées ( $> 700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et des volumes poreux importants ( $> 0,7 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ). Il existe principalement deux familles de silices mésoporeuses :

- Les silices mésoporeuses de type M41S (Molecular Sieves) : MCM-41 (hexagonale  $p6m$ ), MCM-48 (cubique bicontinue  $Ia3d$ ), MCM-50 (lamellaire  $p2$ ).
- La silice mésoporeuse de type SBA-n (Santa Barbara Acid) : SBA-1 (cubique  $Pm3n$ ), SBA-3 (hexagonale  $p6m$ ), SBA-11 (cubique  $Pm3m$ ), SBA-12 (hexagonale  $p6_3/mmc$ ), SBA-16 (cubique  $Im3m$ ) et SBA-15 (hexagonale  $P6mm$ ).

Dans notre travail expérimental, nous nous intéresserons uniquement à la deuxième famille de silices mésoporeuses, plus précisément à la silice du type SBA-15.

#### **I.2.2.1. La silice de type SBA-15**

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 ont été découvertes en 1998 [44][45]. Les lettres SBA rappellent que leur découverte est due à une équipe de l'Université de Californie à Santa-Barbara: celle du Prof. G.D. Stucky. Ces silices sous forme de poudres sont synthétisées par précipitation entre des agrégats de molécules amphiphiles neutres du type copolymère tribloc. Le précurseur de silice est hydrolysé d'abord en milieu acide puis condensé entre les agrégats de tensioactifs P123 conduisant à la précipitation du solide inorganique-organique. Après élimination des tensioactifs par calcination et libération de la

porosité par chauffage à 500°C, est obtenu un matériau silicique ayant une architecture 2D-hexagonale  $P6mm$  et un haut niveau d'ordre, aussi bien en ce qui concerne la répartition spatiale que le diamètre des mésopores.

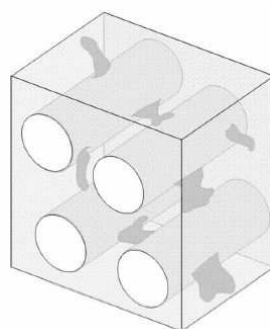
La silice mésoporeuse SBA-15 est obtenue en milieu acide fort en présence d'un catalyseur tel que HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et d'un précurseur de silice cationique. A faible pH, les chaînes PEO protonées, qui sont plus hydrophiles que les chaînes PPO à la température de synthèse, s'associent avec les espèces cationiques de silice par des interactions électrostatiques suivant la voie  $S^0H^+XT^+$  [39]. A un pH proche du point isoélectrique de la silice (pH = 2) ou à un pH neutre, seule la silice amorphe et désordonnée est formée à cause de l'absence des forces électrostatiques suffisantes et des interactions par liaisons hydrogène [23][54][55].

Du fait de l'utilisation des copolymères triblocs neutres, les silices mésoporeuses de type SBA-15 diffèrent des autres matériaux mésoporeux (MCM) par la large taille de leurs pores (de 5 à plus de 30 nm), par l'épaisseur élevée des murs (entre 3 et 7 nm), et, par la surface spécifique élevée (700–900 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermique par rapport à celles des silices de la famille M41S. La taille des pores et l'épaisseur des murs dépendent des conditions de synthèse et peuvent être ajustées en variant la température de synthèse (35° à 140°C) et le temps de vieillissement de la solution (11 à 72 heures) [45]. La taille des pores peut être aussi modulée en variant la taille des chaînes du copolymère, en ajoutant des agents de gonflement comme le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) ou TIPB [56] ou un co-solvant alcoolique tel que le n-BuOH [57], ou en faisant un traitement hydrothermal avant la calcination. Le traitement hydrothermal permet d'augmenter l'hydrophobie des blocs EO et donc de diminuer la longueur des segments EO associé aux murs de silice ayant pour résultat l'augmentation du volume hydrophobique des agrégats de surfactants, et donc l'augmentation de la taille des pores [58].

Le copolymère tribloc peut être éliminé par extraction au solvant avec de l'éthanol, à faible température. Cette méthode permet l'élimination du surfactant sans sa décomposition d'où la possibilité de son recyclage (~95%) [44]. Le surfactant peut être aussi éliminé par chauffage à 140°C pendant 3 heures. Cette température de décomposition est inférieure à celle des surfactants cationiques CTA<sup>+</sup> (~360°C) [40][49], et des surfactants alkyles non ioniques comme le C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub> (210°C).

La silice mésoporeuse SBA-15 n'est pas toujours constituée totalement de mésopores ordonnés. Les mésopores sont parfois interconnectés entre eux par des pores intermédiaires résultant de l'élimination lors de la calcination des chaînes oxydes d'éthylène (PEO) du copolymère tribloc interagissant entre différentes micelles [59][60]. La quantité des micropores diminue lorsque la température du traitement hydrothermal augmente. Dans ce cas, les chaînes PEO sont déshydratées, la taille des pores augmente, et les chaînes PEO arrivent à ne plus interagir avec les autres micelles. La communication pore-pore peut être utile pour les applications puisqu'elle facilite le transport et la diffusion des molécules entre les canaux.

Les propriétés de la silice SBA-15 la rendent particulièrement attractives en tant que supports pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène ou en tant que réacteurs de taille calibrée permettant de faire cristalliser des nanoparticules de métal ou d'oxyde de propriétés variées.



**Figure 8** Représentation schématique de la silice SBA-15 [59].

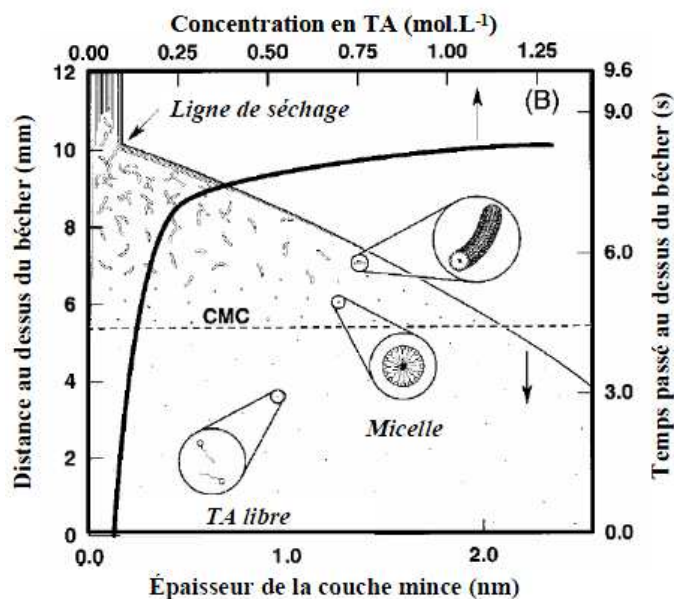
#### **1.2.2.2. Développement sur les films minces**

La plupart des travaux réalisés jusqu'à présent concerne la synthèse des matériaux mésoporeux organisés sous forme de poudres ou de monolithes puisque leurs morphologies conviennent plus aux applications de catalyse et d'adsorption [61][62][63]. Les matériaux organisés sous forme de films minces présentent les avantages de faciliter l'intégration de nano-objets et la miniaturisation des matériaux. La réalisation de films continus de silice mésostructurés a été rapportée par Anderson et al. [64][65], Ogawa [66][67], Ozin et al. [68][69] et Brinker et al. [70][71]. Elle consiste en la synthèse des couches de silices amorphes ou d'organosilicates.

D'un point de vue chimique, la synthèse de films minces mésoporeux de silice peut être réalisée en milieu acide ou basique, mais la majorité des films continus est synthétisée dans

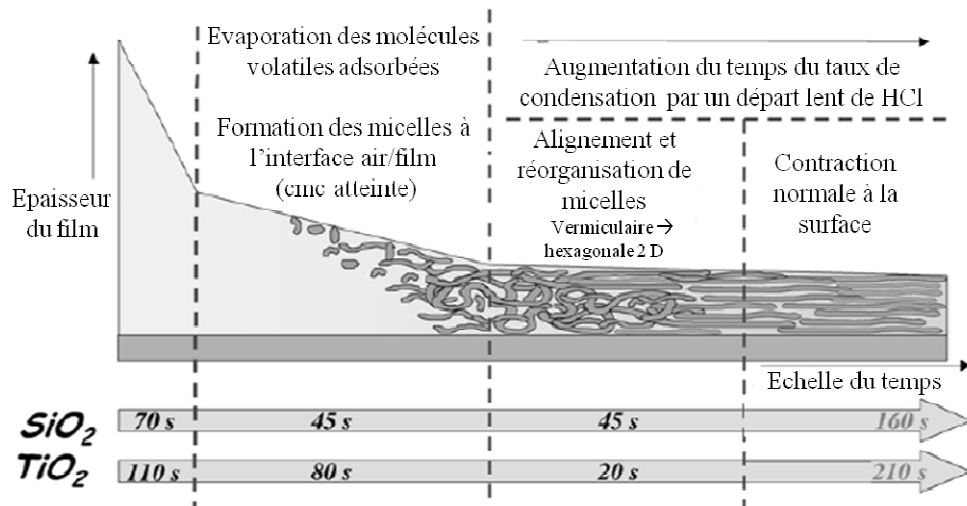
des conditions acides. Anderson et al. [65] ont formé des films minces dans des conditions basiques par dip ou spin coating à partir d'un mélange de TMOS, CTAB et méthanol. La base  $\text{NH}_3$  est ajoutée après l'étape de dépôt pour augmenter la vitesse de condensation. Cependant, le film obtenu est formé d'un réseau de petites particules mésostructurées plutôt que d'un film continu.

Ogawa et al. [67] ont synthétisé en 1994 des films minces de silice en utilisant comme surfactant l'alkyltriméthylammonium. La synthèse est réalisée par évaporation de la solution déposée contenant le surfactant et les précurseurs d'alcoxydes de silice. En 1996, Ozin et al. [68] ont préparé des films minces par nucléation sur des substrats solides ou à l'interface air-eau. Parmi ces différentes stratégies de synthèse développées, la méthode d'auto-assemblage induit par l'évaporation (EISA, evaporation-induced self-assembly) [71] est la technique préférentielle pour synthétiser des films minces mésoporeux ordonnés. Ce procédé a été initié par l'équipe de Brinker [70][71] sur la synthèse des films de silice mésoporeux par dip-coating. Suivant ce mécanisme, la structure du film se forme au cours du dépôt du fait de l'évaporation des composés volatiles présents dans le sol. La préparation du film par voie sol-gel est réalisée en deux étapes. Lors de la première étape, un précurseur métallique est hydrolysé en présence d'acide (généralement de l'acide chlorhydrique ou nitrique) dilué dans de l'eau. L'acide sert de catalyseur à la réaction d'hydrolyse. Après cette étape, le copolymère préalablement dissous dans un solvant (généralement de l'éthanol) est introduit dans le sol. Le sol est ensuite vieilli pour que le réseau minéral poursuive sa polycondensation. Durant la synthèse, les conditions doivent être contrôlées afin que le réseau inorganique ne soit pas trop développé avant que les micelles ne se soient organisées. La figure 9 montre la structuration d'un film au cours du dépôt. Le mécanisme proposé inclut l'autoassemblage coopératif des micelles silice-surfactant avec les micelles supramoléculaires cylindriques ou hémimicelles préalablement autoassemblés aux interfaces sol-substrat ou sol-air.



**Figure 9** Représentation de la structuration d'une couche mince par dip-coating [71].

Des études basées sur la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et sur la cinétique d'autoassemblage copolymère-précurseur inorganique durant la formation des films ont été publiées. Ces travaux montrent que l'autoassemblage est un procédé complexe qui est gouverné par l'interaction existant aux interfaces entre les phases inorganiques et organiques présentes dans le système. En 2003, Grosso et al. ont utilisé l'interférométrie couplée à la technique SAXS *in-situ* pour comprendre le procédé d'autoassemblage durant le dip-coating [72]. Les matrices étudiées sont des films mésostructurés hexagonaux 2D de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> formés à partir du surfactant Brij 58. La technique SAXS utilisée a permis de suivre l'apparition et l'évolution de la structure ainsi que la réduction de l'épaisseur du film dues à l'évaporation de la phase liquide. Il a été démontré qu'au cours du séchage, il y a réorganisation de l'autoassemblage entre les molécules du surfactant forcé par les interactions entre le surfactant et le précurseur inorganique ainsi que les interfaces film/air et film/substrat. L'arrangement passe de la structure vermiculaire à la structure hexagonale après la phase de séchage. La différence majeure entre les systèmes de silice et de titane réside dans la durée des phases attribuée à la différence entre les types de précurseurs et la quantité d'acide présent dans la solution initiale, influençant ainsi la vitesse d'évaporation, d'hydrolyse et de condensation durant et après le dépôt (Figure 10).



**Figure 10** Illustration du mécanisme de formation des films mésostructurés [72].

Il est important de noter que les films mésoporeux ordonnés peuvent présenter des structures variables : hexagonale 2D, lamellaire, cubique, granulaire. Certains films avec une porosité accessible à la surface ont été aussi reportés dans la littérature. L'épaisseur des films peut varier entre 50 et 2000 nm, et cette épaisseur peut aboutir à une inhomogénéité dans la structure des films à cause du gradient de composition créé au cours du séchage. Dans le tableau 4, on présente un récapitulatif des publications sur des films minces de silice organisés préparés par la technique dip-coating.

tensioactif	précurseur inorganique	Mésostructure	références
PEO-PPO-PEO	TEOS	hexagonale et cubique 3D	[73]
P123	TEOS	hexagonale, cubique, et lamellaire	[74]
F127	TEOS	hexagonale 2D et 1D	[75][76][77]
Brij-56	TEOS	hexagonale 1D et cubique	[78]
CTAB	TEOS	hexagonale et cubique	[70][79][80]
CTAB	TMOS	Hexagonale	[65]
CTACl	TEOS	hexagonale, lamellaire, cubique	[81][82][83][84]

Tableau 4 Récapitulatif des publications sur les couches minces à base de  $\text{SiO}_2$  préparés par dip-coating.

### I.2.3. Les oxydes de titane mésoporeux

La synthèse des matériaux siliciques à porosité et morphologie ordonnées basée sur l'assemblage de tensioactifs a permis de créer de nouveaux matériaux prometteurs permettant



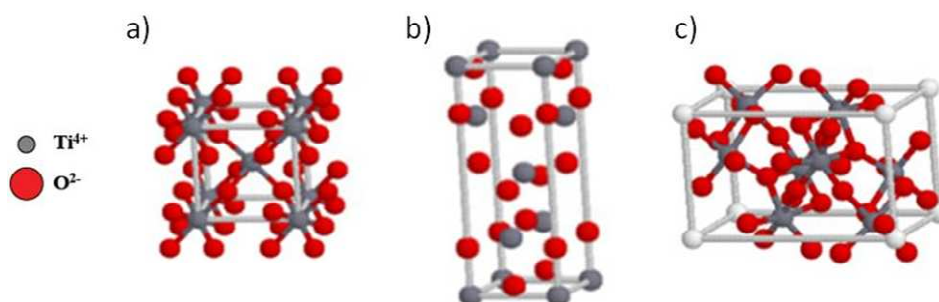
d'étendre le domaine des applications. Suite à ces travaux, les chercheurs ont étendu ce mode de synthèse tout d'abord aux oxydes mixtes silice-métal et ensuite à d'autres oxydes métalliques simples tels que Ti, Zr, Mo, Al, V, Mg, Fe, Nb, Sn, Hf, Y [39][63][85][86][87]. Les publications traitant de la synthèse de titane mésoporeux sont beaucoup plus rares que celles décrivant la préparation de leurs analogues siliciques. En effet, la chimie des métaux de transitions est plus complexe, en raison de la forte réactivité vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et de condensation, des états variables d'oxydation ainsi que des nombres de coordination. De ce fait, l'obtention des matériaux présentant des propriétés structurales déterminées d'une façon reproductible n'est pas facile lorsqu'il s'agit de la synthèse de titane mésoporeux ordonné. En outre, les matériaux à base de  $\text{TiO}_2$  possèdent une faible stabilité thermique à cause de la cristallisation, dont la formation est associée à un effondrement de l'ordre du réseau mésoporeux [88]. D'autre part, un matériau de titane, ayant la même structure qu'un matériau de silice, possède des surfaces et des volumes spécifiques deux fois plus petits compte tenu que la densité de  $\text{TiO}_2$  est deux fois plus grande par rapport à  $\text{SiO}_2$  ( $\rho_{\text{TiO}_2}= 4$  et  $\rho_{\text{SiO}_2}=2,2 \text{ g/cm}^3$ ). Jusqu'à présent, l'obtention d'un matériau d'oxyde de titane ayant une mésoporosité structurée et organisée avec des surfaces spécifiques de l'ordre de  $1000\text{m}^2/\text{g}$  comme les matériaux de silice n'était pas concevable.

#### ***1.2.3.1. Les propriétés de l'oxyde de titane***

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales : rutil, anatase, brookite. La phase rutil est la forme la plus dense du dioxyde de titane, c'est une phase thermodynamiquement stable. Elle est obtenue à une haute température ( $> 650^\circ\text{C}$ ). La phase anatase est une phase métastable obtenue à une basse température ( $375^\circ\text{C}$ ). La phase brookite apparait comme une forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit ( $510^\circ\text{C}$ ).

Du point de vue structural, la phase rutil présente un réseau tétraédrique de cations. Des octaèdres d'oxygène entourent les cations de titane. L'octaèdre  $\text{TiO}_6$  est une structure centrée sur l'atome de titane et les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison avec les atomes de titane. Chaque atome de titane est en liaison avec 6 atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est en liaison avec 3 atomes de titane. Chaque octaèdre partage une arête commune et/ou un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent suivant un arrangement de contact cation-anion-cation. L'arrangement de ces octaèdres conditionne la structure de  $\text{TiO}_2$ . La phase anatase présente aussi un réseau tétraédrique mais allongé avec des octaèdres d'oxygène irréguliers. La phase brookite possède une structure orthorhombique

plus complexe, bien que les distances entre les atomes de titane et d'oxygène soient identiques aux autres structures [89][90].



**Figure 11** Représentations structurales des différentes formes cristallines du TiO<sub>2</sub>: (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite.

Les propriétés optiques et semi-conductrices diffèrent aussi suivant la nature de la phase cristalline de TiO<sub>2</sub>. Parmi les 3 types de phases, le TiO<sub>2</sub> rutile possède l'indice de réfraction le plus élevé (2,61-2,89). Les phases anatase et brookite présentent respectivement un indice de 2,48-2,56 et de 2,58-2,70 [91]. Concernant les propriétés électroniques, la bande interdite ou band-gap de la phase rutile (3,02 eV) est inférieure à celle de la phase anatase (3,23 eV) [92]. Ces propriétés rendent le TiO<sub>2</sub> très utilisé dans plusieurs secteurs industriels comme la peinture, la fabrication des cellules photovoltaïques [93], la photocatalyse [94] et les applications optiques [95].

### **1.2.3.2. Les poudres de titane mésostructurés**

La synthèse du dioxyde de titane mésoporeux a été rapportée pour la première fois par Antonelli et Ying en 1995 [46], suivant une méthode sol-gel durant laquelle un précurseur organométallique est hydrolysé en présence d'un surfactant. Le facteur clé permettant l'obtention de la structure hexagonale désirée est le contrôle de la vitesse d'hydrolyse du précurseur utilisé, le tétraisopropoxide de titane Ti(iOPr)<sub>4</sub>. La vitesse de la réaction de condensation ne devrait pas être très rapide pour permettre l'autoassemblage entre les espèces résultant de l'hydrolyse partielle du précurseur inorganique et les molécules du surfactant afin d'obtenir une mésostructure ordonnée. Pour pallier à ce problème, l'isopropoxyde de titane a été complexé par une molécule telle que la pentane-2,4-dione. L'agent structurant utilisé est un tensioactif anionique comportant une tête hydrophile du type phosphate : l'alkylphosphate (C<sub>16</sub>PO<sub>4</sub>). Le matériau synthétisé possède une surface spécifique élevée de l'ordre de 200 m<sup>2</sup>/g, et une taille de 3,2 nm avec une organisation hexagonale 2D des pores. La stabilité

thermique de la mésostructure est limitée à cause de la recristallisation de l'oxyde de titane provoquant une perte de l'ordre lors de la calcination à 350°C [96]. Cette synthèse a été testée avec des tensioactifs cationiques et des tensioactifs anioniques avec des têtes sulfates ou carboxylates mais n'a donné aucun résultat satisfaisant.

Les travaux réalisés sur l'oxyde de titane se sont ensuite poursuivis. Dans le but de stabiliser la structure, les auteurs ont utilisé d'autres molécules complexantes en présence de tensioactifs anioniques possédant des têtes avec des groupements phosphates [97], ou bien des tensioactifs sans phosphate ; dans ce cas la poudre obtenue est traitée par de l'acide phosphorique concentré [98][99][100][101][102][103]. En effet, le phosphore peut former des liaisons très stables Ti-O-P. Son effet stabilisant a été confirmé par une étude de Thiem et Schuth [98]. Par cette voie de synthèse, une structure hexagonale avec une grande surface spécifique de l'ordre de 350 m<sup>2</sup>/g est obtenue après calcination à 500°C pendant 4 heures. Ainsi, l'introduction du phosphore empêche la transformation de l'oxyde de titane en anatase à une forte température permettant ainsi de conserver la mésostructure lors de l'élimination du surfactant. Cependant, l'inconvénient des phosphates est la difficulté de les éliminer complètement par calcination ou extraction liquide, conduisant à des matériaux impurs dont les propriétés photocatalytiques peuvent être inhibées.

Au début des années 1999, la première synthèse de titane mésoporeux en l'absence des liaisons Ti-O-P a été rapportée par Antonelli et al. en utilisant des interactions du type S<sup>0</sup>I<sup>0</sup> [104]. Pour cette synthèse, le Ti(iOPr)<sub>4</sub> est utilisé comme précurseur inorganique en présence du dodécylamine (C<sub>12</sub>NH<sub>2</sub>). Après libération de la porosité par extraction, une structure hexagonale est obtenue avec une surface spécifique de 700 m<sup>2</sup>/g. D'autres publications ont rapportés l'obtention de structures hexagonales ou vermiculaires en utilisant des alkylamines (C<sub>12</sub>NH<sub>2</sub>) ou (C<sub>18</sub>NH<sub>2</sub>) suivant deux voies de synthèse : soit en mélangeant le précurseur inorganique et l'alkylamine en milieu alcoolique puis en ajoutant l'eau [104][105][106][107][108], soit en introduisant l'alkylamine dans un mélange eau/alcool puis en ajoutant le précurseur inorganique [104][109][110]. La synthèse de titane mésoporeux en absence de phosphate peut aussi être réalisée en utilisant des tensioactifs cationiques du type sels d'ammonium quaternaire comme le chlorure ou bromure de cétyltriméthylammonium [111][112][113][114]. Les tensioactifs non ioniques du type copolymère monobloc (Brij, Triton X) ou triblocs (P123) peuvent aussi servir dans la synthèse de TiO<sub>2</sub>. Stucky et al ont été les premiers à utiliser le P123 pour synthétiser le TiO<sub>2</sub> mésostructuré [115]. La nature du précurseur de titane a aussi été étudiée ; en plus de l'isopropoxyde de titane (utilisé dans les

travaux précédents), l'utilisation de  $\text{TiCl}_4$  comme précurseur en milieu alcoolique acide permet l'obtention d'une mésostructure hexagonale 2D avec une surface spécifique de  $205 \text{ m}^2/\text{g}$  et de phase anatase après une calcination à  $400^\circ\text{C}$ . Lorsque le précurseur inorganique est un alcoxyde de titane, une phase hexagonale de  $200$  à  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  est obtenue. Sanchez et al. ont utilisé plusieurs alcoxydes en présence de nombreux tensioactifs en milieu alcoolique acide [116][117]. Dans ce cas, des structures vermiculaires avec des surfaces inférieures ou égales à  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  sont obtenues.

### **1.2.3.3. Les films de titane mésostructurés**

Les matériaux de titane mésostructurés ont été développés pour diverses applications telles la photocatalyse, la conversion d'énergie, et les applications optiques [95]. Pour la plupart de ces applications, la mise en forme du matériau en revêtements ou en couches minces est essentielle. Les films minces de titane mésoporeux ont été largement étudiés [118], mais la plupart des tentatives aboutissent à la préparation des films impliquant la déposition de nanoparticules, souvent conduisant à une aggrégation des nanoparticules plutôt qu'à une phase inorganique périodique.

Les premiers travaux rapportant la synthèse de films minces de titane mésoporeux ont été rapportés par Stucky et al. [115][119] qui ont réussi à structurer l'oxyde de titane mésoporeux en le déposant sous forme de film sur un support. Pour ceci, l'utilisation d'un précurseur inorganique  $\text{TiCl}_4$  et d'un surfactant non-ionique tels que les pluronics P123 ou F127 et l' $\text{EO}_{75}\text{BO}_{45}$  a permis de structurer respectivement le matériau en une phase hexagonale 2D ou cubique. Le précurseur inorganique  $\text{TiCl}_4$  a été aussi utilisé par Grosso et al. pour préparer des films mésoporeux de titane uniforme et stable avec une bonne qualité optique et une haute régularité dans l'organisation et l'orientation des pores [120]. Les tensioactifs utilisés tels que le F127 ( $\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$ ) ou le Brij 58 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{PEO}_{20}$ ) structurent les films de titane en une phase hexagonale bidimensionnelle ( $p6m$ ). Un traitement thermique lent est ensuite réalisé pour éliminer le surfactant et stabiliser le réseau d'oxyde de titane amorphe formé. Une distorsion de la phase ( $p6m \rightarrow c2m$ ) est observée après calcination à  $350^\circ\text{C}$ . La stabilité des films est perdue à des températures plus élevées provoquant une perte de la mésostructure.

Récemment, le développement d'une nouvelle famille de surfactant comme le KLE et PIB-b-PEO qui sont chimiquement et thermiquement plus stables que la famille des pluronics a permis la synthèse des films de titane dans des conditions moins sévères. Ainsi, des films de

titane organisés de structure  $Im3m$  sont obtenus. En outre, l'hydrophobie élevée de ces surfactants les rend aptes à s'auto-assembler dans une large variété de solvants [121]. Ainsi leur stabilité thermique élevée due au cœur hydrophobique des micelles permet la déshydratation complète du réseau inorganique amorphe avant la décomposition organique totale, empêchant l'effondrement de la structure. Les matériaux formés à partir de ces surfactants présentent de larges murs, une petite courbure de pores et une haute stabilité mécanique vis-à-vis de la cristallisation. Il est important de noter que le pourcentage volumique de tensioactif joue un rôle important sur la mésostructure [74]. Dans un système acidifié ( $pH=-1$ ), une phase lamellaire (63%), hexagonale (55%) ou cubique (35%) est obtenue en fonction de ce pourcentage. La phase hexagonale est stable jusqu'à une température de  $250^{\circ}C$  alors que la phase cubique peut supporter jusqu'à  $400^{\circ}C$ . A partir de  $450^{\circ}C$ , il y a formation de nanocristaux d'anatase accompagné d'un effondrement de la mésostructure. Selon les auteurs, les conditions de synthèse très acide ont pour conséquence la stabilisation des espèces d'oxyde de titane et l'obtention de la mésophase.

Dans la plupart des travaux réalisés sur l'oxyde de titane [122], les auteurs mettent l'accent sur l'importance du contrôle de l'humidité dans le système pour le processus de condensation afin de contrôler la formation de la mésostructure durant le séchage. Le rôle de l'humidité a été étudié par Grosso et al. sur des films de titane mésostructurés formés à partir d'un mélange de précurseurs de titane  $TiCl_4$  et  $Ti(OEt)_4$ , et de pluronic F127 dans un mélange eau-alcool [123]. Dans ces conditions, les espèces inorganiques présentes avant évaporation sont des oligomères de formule générale  $TiO_xCl_y(OH)_z$  ( $x/2+y+z=4$ ) qui sont relativement stables dans le milieu acide. Trois différentes mésostructures peuvent être présentes dans le système : la structure cubique centrée  $Im3m$  (micelles sphériques), la structure hexagonale 2D  $p6m$  (micelles cylindriques) et la structure vermiculaire (micelles allongées orientées aléatoirement). Les domaines de composition de ces phases sont donnés sur la figure 12. Dans ce type de système, la condensation des oligomères de titane est déclenchée par l'évaporation de l' $HCl$ . Lorsque la quantité d'eau augmente, l' $HCl$  est retenu plus longtemps dans le milieu. Il en résulte une augmentation du temps de changement de mésostructure. Cette étude a été aussi réalisée sur des films minces de silice formés à partir du précurseur silicique tétraéthoxysilicate TEOS et du surfactant cationique CTAB dans un mélange éthanol/eau en présence d'acide  $HCl$ . Dans ce cas, les phases sont plus séparées et la quantité d'eau est moins importante que celles des analogues de titane.

Nous avons donc choisi d'élaborer les films dans une salle blanche de classe 1000 disponible au laboratoire. Dans cette salle, le degré d'humidité et la température sont respectivement fixés à  $50 \pm 5\%$  et à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ .

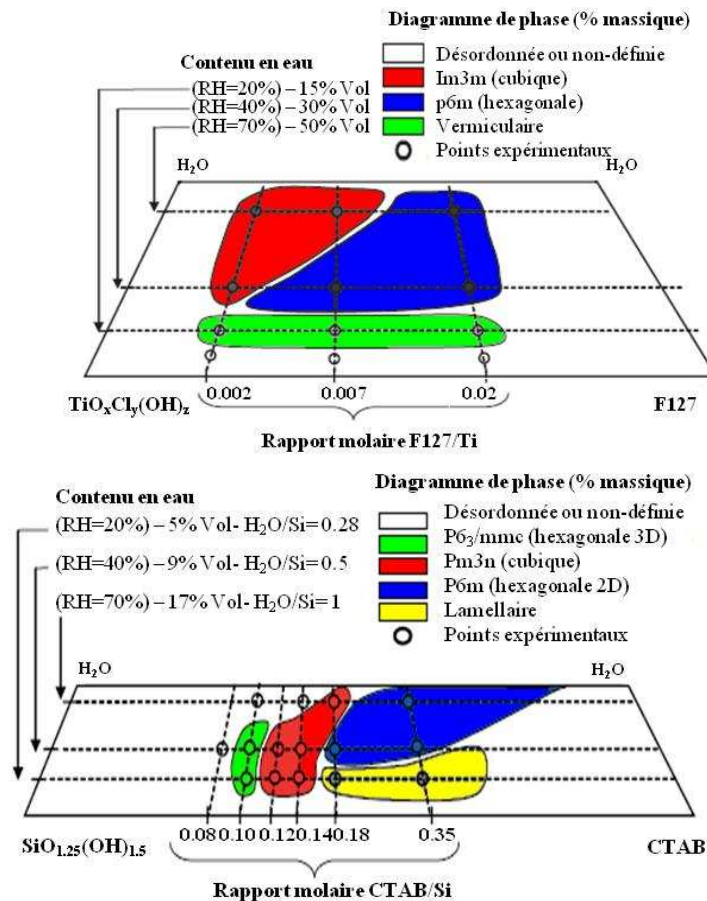


Figure 12 Diagramme de phase EISA des systèmes Ti et Si avec l'eau [123].

La mésostructuration en couche mince de l'oxyde de titane est effective sur quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Le tableau 5 résume les principaux résultats actuels sur les films minces de titane mésostructuré en précisant la nature du surfactant, du précurseur inorganique, le type de mésostructure ainsi que la phase cristalline.

tensioactif	précurseur inorganique	mésosstructure	phase cristalline	références
F127, Brij 58, Brij56, P123, KLE, Triton X- 100, F127	TiCl <sub>4</sub>	cubique hexagonale 2D vermiculaire	anatase	[120][121][124] [125][126][127] [128]
C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> C <sub>16</sub> EO <sub>10</sub> C <sub>16</sub> EO <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	cubique hexagonale 2D lamellaire	anatase	[129]
P123	Ti(OEt) <sub>4</sub>	hexagonale 2D hexagonale 3D R3m, cubique	anatase	[130][131][132]
P123	Ti(OEt) <sub>4</sub>	cubique	amorphe	[115][133]
P123	Ti(OEt) <sub>4</sub>	lamellaire hexagonale 2D cubique	amorphe anatase	[98]
P123	Ti(iOPr) <sub>4</sub>	désordonnée cubique	anatase	[134][135]
P123	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	hexagonale 2D	anatase	[127][136]

**Tableau 5** Récapitulatif des publications sur les couches minces à base de TiO<sub>2</sub>.

## II. La préparation des solides poreux à base de nanoparticules d'argent

Plusieurs méthodes synthétiques ont été développées pour préparer des nanoparticules métalliques, telles la lithographie à faisceau d'électrons, l'ablation laser, la pulvérisation par faisceau d'atomes [137], l'implantation ionique [138], l'échange ionique [139], et la technique par voie sol-gel [140][141][142]. Cependant, le contrôle de la morphologie des nanoparticules synthétisées reste toujours un challenge. Récemment, la synthèse par voie sol-gel de nanocomposites contenant des particules des métaux nobles dans des matrices d'oxydes a été développée. Cette méthode présente plusieurs avantages pour la préparation et la stabilisation des nanoparticules métalliques : la faible température du procédé, l'homogénéité des dépôts, le contrôle de la concentration métallique et de l'épaisseur du dépôt, ainsi que la possibilité d'ajouter des agents réducteurs en faibles concentrations [143][144]. La silice mésoporeuse et le titane mésoporeux sont des candidats de choix pour supporter les métaux nanostructurés, en raison du contrôle de leur surface spécifiques élevée, de la distribution étroite de leurs tailles de pores, celles-ci variant entre 2 et 50 nm.

Différentes nano-particules métalliques (or, cuivre, platine, argent) sont préparées par cette méthode. Plusieurs approches sont possibles pour réduire ces métaux : la réduction thermique, la réduction chimique avec des réducteurs forts ou lents, les réductions optiques. Par la suite, nous exposerons les différentes méthodes permettant l'obtention de nanoparticules d'argent dans des matrices mésoporeuses, ainsi que les méthodes de réduction utilisées.

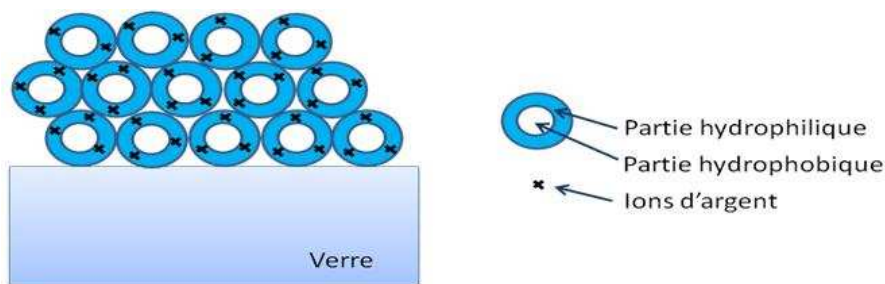
## **II.1. Méthodes de dopage des matrices sol-gel par des nanoparticules d'argent**

Le procédé sol-gel offre une relative facilité de dopage des matrices d'oxyde à l'aide de sels ou de complexes métalliques. Deux protocoles ont été mis en œuvre pour préparer les nanoparticules d'argent dans ces matériaux : l'inclusion directe du précurseur métallique dans le sol et l'imprégnation des matériaux mésoporeux, procédé que nous avons utilisé dans notre travail expérimental.

### **II.1.1. Inclusion directe du précurseur métallique dans le sol**

Cette méthode consiste à incorporer des sels métalliques précurseurs des nanoparticules d'argent durant la synthèse du matériau mésoporeux dans un mélange constitué d'un précurseur de silice ou de titane et d'un surfactant. Les nanoparticules préparées par cette méthode sont homogènement distribuées dans la matrice, même si le matériau est trop chargé en argent. Le surfactant a deux rôles : la dissolution et la stabilisation. L'utilisation de surfactant non-ionique du type  $C_nEO_m$  [145][146] permet de dissoudre les sels métalliques ou leurs complexes  $[M(H_2O)_x]X_y$  (M est un métal de transition et X est un contre ion), et, d'obtenir ainsi des phases liquides hexagonales et/ou cubiques. Les interactions par liaison hydrogène entre le cation métallique  $[M(H_2O)_x]^{2+}$  et les groupements éthoxy EO du copolymère joue un rôle clé dans la formation de la phase [145]. Pour une forte teneur en sels d'argent  $AgNO_3$ , les liaisons formées sont du type  $Ag^+/EO/NO_3^-$ . Il a aussi été démontré que le copolymère PEO-PPO joue le rôle d'agent réducteur, et stabilisant dans la croissance des nanoparticules d'argent [147]. Le block hydrophile PEO aide à la réduction des ions  $Ag^+$  en Ag à la température ambiante, grâce à l'oxydation des groupements oxyéthylène [148]. Après dépôt, les ions argent seront donc préférentiellement situés dans les parties hydrophiles, c'est à dire sur la périphérie des micelles [149]. Leur taille est également contrôlée dans la matrice et ceci par simple ajustement de la concentration du sel métallique.





**Figure 13** Localisation des ions argent dans des films hybrides mésostructurés selon [149].

### II.1.2. Imprégnation des matrices d'oxyde par le précurseur métallique

Cette technique consiste à synthétiser le matériau mésoporeux et ensuite à introduire dans ses pores les nanoparticules d'argent. Après élimination du surfactant, les matériaux obtenus offrent de très grandes surfaces spécifiques grâce à l'accessibilité des pores. Cai et al. ont été les premiers à utiliser cette méthode d'imprégnation [150] : la silice poreuse pré-formée et calcinée est plongée dans une solution d' $\text{AgNO}_3$  (0,25M) à l'ambiante, pendant 20 jours, puis le solvant est éliminé en portant la température à  $180^\circ\text{C}$ . La poudre est traitée thermiquement pour réduire le sel d'argent. Il a été observé un processus équivalent au mûrissement d'Ostwald pour les particules d'argent : en effet, il s'avère que les plus grosses particules grossissent au détriment des plus petites qui disparaissent alors [151].

Cette méthode d'imprégnation a été utilisée par Stucky et al. [152] pour préparer des nanotubes d'argent dans les pores de poudre de silice mésoporeuse de type SBA-15. Huang et al. [153] ont montré que la nature de la solution d'imprégnation est un paramètre clé dans le remplissage des mésopores de SBA-15. Ainsi, une solution d' $\text{AgNO}_3$  dans un mélange  $\text{EtOH-H}_2\text{O}$  (1 : 1 v/v) permet l'obtention de nanofils d'argent ; dans le cas d' $\text{AgNO}_3$  dans l'eau pure ou dans des mélanges  $\text{EtOH-H}_2\text{O}$  (3:7 ou 8:2 v/v) seules les particules d'argent sphériques sont obtenues avec un faible pourcentage de remplissage des pores. Ceci est directement relié à la différence de tensions de surface entre l'eau et l'éthanol ( $71,99$  et  $21,97 \text{ mNm}^{-1}$ , respectivement à la température ambiante).

Par comparaison avec l'incorporation des métaux dans les poudres mésoporeuses, il est plus difficile de les introduire dans les films mésoporeux. Besson [154] a rapporté la croissance des nanoparticules d'argent uniformes dans des films mésoporeux hexagonaux 3D par la méthode d'imprégnation. Les films sont immergés dans une solution contenant l' $\text{AgNO}_3$  en présence de citrate de sodium et d'ammoniaque à un  $\text{pH}=9,5$ . En milieu basique, les silanols sont chargés négativement ce qui favorise les interactions avec le complexe

métallique  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$ . Les films sont ensuite lavés avec l'eau déionisée et séchés à la température ambiante. Après réduction, des nanoparticules d'argent aléatoirement distribuées dans l'épaisseur du film sont obtenues avec présence de quelques particules plus grosses que la taille des pores. L'argent ionique diffusant facilement dans les pores de silice, une procédure a été développée en traitant les films par des vapeurs d'hexaméthylidisilazane. Ce traitement rend la surface des pores hydrophobe, car les liaisons silanols ( $\text{Si-OH}$ ) sont remplacées par des groupements  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Par cette méthode, des petites nanoparticules d'argent sont formées préférentiellement dans les mésopores avec une distribution étroite. Le taux de remplissage obtenu reste cependant relativement faible.

Suite à ces résultats, dans le cadre de notre travail, nous avons choisi d'utiliser pour l'imprégnation des films minces un complexe d'argent ammoniacal  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$ . Ce complexe est obtenu en utilisant une solution de nitrate d'argent préparée dans un mélange éthanol/eau dans laquelle on rajoute quelques gouttes d'ammoniaque concentré. La solution basique obtenue contient le complexe d'argent désiré qui réagit avec les silanols et titanols suivant la réaction :



Des taux d'imprégnation importants sont obtenus grâce à la grande affinité entre la matrice et le nitrate d'argent ammoniacal.

## II.2. Méthodes de réduction des ions d'argent

Après insertion du précurseur d'argent dans la matrice d'oxyde, une réduction est nécessaire pour obtenir les nanoparticules métalliques. Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour réduire le précurseur métallique. Les méthodes les plus conventionnelles sont la réduction thermique, la réduction chimique, et les méthodes irradiatives.

### II.2.1. La réduction thermique

De par sa simplicité, la synthèse de nanoparticules par réduction thermique est une technique largement utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'argent. Le procédé consiste à décomposer le précurseur métallique sous action de la chaleur. Durant la formation des particules d'argent par traitement thermique, la température est un paramètre important pour le changement de taille, de forme et l'état chimique des nanoparticules formées et donc des propriétés optiques.

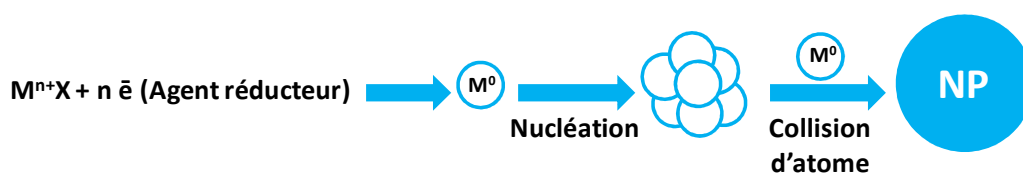
Les effets du traitement thermique sur la formation des nanoparticules d'argent dans des matrices poreuses ont été intensivement étudiés. De et al. [155] ont montré que les réseaux Si-

O-Ag sont formés après séchage à 60°C sous air; cependant la formation des nanoclusters d'argent dans les films Ag/SiO<sub>2</sub> est observée après traitement à des températures entre 300 et 600°C. D'après De et al., certains clusters d'argent de 15 nm sont déjà formés à basses températures à la surface des pores mais la majorité de l'argent est soit sous forme atomique soit ionique. Jeon et al. [156] ont montré que les nanoparticules sont formées après traitement thermique entre 200 et 600°C. Pour une température inférieure à 500°C, les échantillons traités ne sont pas stables et leurs couleurs changent de jaune à jaune foncé après plusieurs jours, à cause du piégeage incomplet des ions Ag<sup>+</sup> dans la matrice de silice. Huang et al. [153] ont rapporté l'obtention de nanotubes d'argent par chauffage à 300°C sous air. Babapour et al. [157] ont montré qu'une augmentation de la température du traitement de 100°C à 300°C entraîne un décalage de la bande d'absorption vers le bleu et une réduction de son intensité à cause de la réduction de la taille des particules et la formation des nanoparticules AgO<sub>x</sub>. Epifani et al. [158] ont montré que la présence de différents ligands (acétylacétone, pyridine, acétonitrile, diéthylènetriamine, et sulfide de diméthyl) permet de stabiliser les ions métalliques. Ainsi, le début de formation des nanoparticules métalliques a été détecté à des températures (600-800°C) plus élevées que la température de décomposition d'AgNO<sub>3</sub>.

Enfin d'autres atmosphères ont été utilisées pour promouvoir la réduction de l'argent. Han et al. [152] ont rapporté la formation de nanotubes d'argent sous atmosphère d'H<sub>2</sub>. Dans le cas présenté par Besson et al. [154], la réduction des ions d'argent est réalisée sous une atmosphère réductrice composée d'un mélange d'argon et de dihydrogène.

## II.2.2. La réduction chimique

Certains auteurs ont utilisé la réduction chimique pour produire des nanoparticules métalliques. Les réducteurs utilisés peuvent être des agents forts comme le NaBH<sub>4</sub> et l'hydrazine [159][160][161][162][163][164] ou des agents doux comme le glucose [165][166] et le citrate de sodium [167][168]. L'agent réducteur apporte les électrons nécessaires à la transformation chimique des précurseurs métalliques (M<sup>n+</sup>X) en atome métallique (M<sup>0</sup>). Globalement, plus l'agent réducteur est fort, plus les ions métalliques sont rapidement réduits, plus les nanoparticules sont petites. Le processus de réduction est schématisé en figure 14.



**Figure 14** Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

Dans un procédé typique, la réduction chimique consiste à ajouter goutte à goutte le réducteur durant la synthèse du sol contenant le précurseur métallique (cas des poudres) [159][161], ou bien à tremper le matériau contenant les ions d'argent dans la solution réductrice (cas des films) [149][163][164]. Dans le cas des poudres, Adhyapak et al. [161] ont montré qu'une réduction par  $\text{NaBH}_4$  d'un sel d'argent dans la silice mésostructurée du type MCM-41 conduit à la formation de nanotubes par agglomération des nanoparticules d'argent. Les canaux servent ici de gabarits pour la croissance des nanoparticules. Park et al. [159] ont rapporté la croissance de nanoparticules d'argent dans les pores de silice mésoporeuse traitée par un thiol. La synthèse consiste à utiliser le  $\text{NaBH}_4$  pour réduire les cations d'argent adsorbés à la surface des mésopores fonctionnalisés par le thiol. Ce traitement conduit à la formation de petites nanoparticules présentant une distribution étroite de taille. Dans le cas des films, Bois et al. [149] ont montré que l'utilisation de la réduction chimique par  $\text{NaBH}_4$  conduit à la formation de nanoparticules sphériques régulièrement dispersées dans la première couche du film de silice mésostructuré. Les nanoparticules sont formées préférentiellement à la surface du film et sur une profondeur de 10 nm. En complément, un traitement avec l'hydroxylamine conduit à la croissance de nanoparticules préalablement formées par le traitement  $\text{NaBH}_4$  [164].

### **II.2.3. La réduction optique**

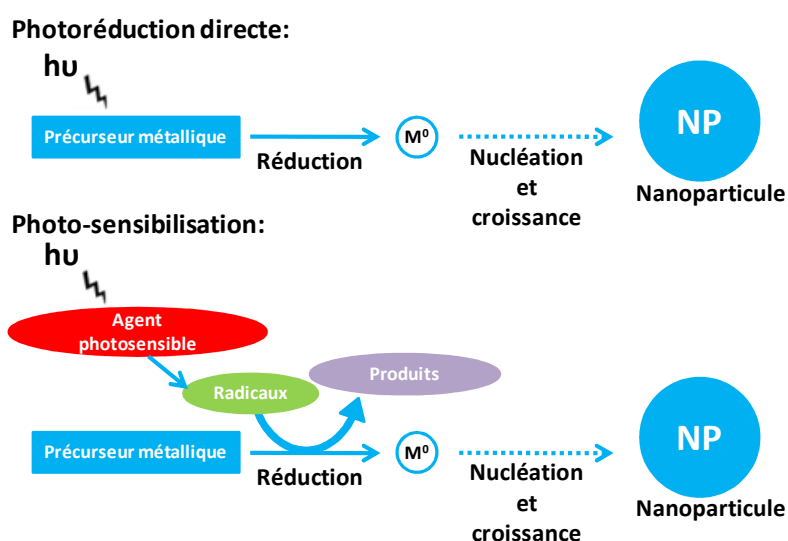
Plusieurs techniques d'irradiation ont été utilisées pour faire croître les nanoparticules d'argent : faisceaux d'ions, d'électrons, de rayons X, de rayons  $\gamma$  et de photons. N'ayant utilisé que les photons dans la présente étude, nous nous intéressons uniquement à la réduction optique. Cette réduction peut être scindée en deux familles : la réduction optique par absorption à 1 photon, et la réduction optique par absorption à 2 photons.

#### ***II.2.3.1. La réduction optique par absorption à 1 photon***

La synthèse de nanoparticules métalliques par voie optique est obtenue par exposition sous faisceau lumineux du matériau contenant le précurseur métallique, ou par la réduction des ions métalliques par l'entremise d'un agent chimique photosensible générant des radicaux libres lorsque la source lumineuse fonctionne en régime continu. La réduction optique par absorption à 1 photon nécessite une énergie suffisante des photons pour libérer des paires électron-trou dans le matériau. Les radiations ionisantes sont généralement obtenues en utilisant des lasers émettant dans l'ultraviolet. Un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité de créer un grand nombre d'atomes de façon homogène et instantanée durant

l'irradiation avec une croissance locale des nanoparticules ayant des dimensions du même ordre que la longueur du laser. Ceci provient du fait que le processus de photoréduction peut être contrôlé *in situ* par la variation des paramètres d'irradiation et par la réactivité de l'agent photosensible.

De nombreuses publications traitant de la formation de nanoparticules d'argent dans les matériaux de titane par réduction optique ont été rapportées. Les matrices de titane contenant un sel d'argent, possèdent des propriétés photochromiques qui dans certains cas peuvent être multicolores. En effet, une exposition à un faisceau UV permet la formation de nanoparticules d'argent. Puis une exposition à un faisceau visible oxyde les nanoparticules qui absorbent l'illuminant et cet effet est réversible. Dans certains cas, le matériau peut prendre la couleur de l'illuminant [169]. Le photochromisme des matrices de titane sera abordé en détail dans la partie IV de ce chapitre. Contrairement au cas du titane, cet effet n'est pas observé dans la silice qui est connue être peu photoactive. Des auteurs comme Eustis et al. ont rapporté la photoactivation de la silice en utilisant des agents photosensibles comme les molécules de benzophénones permettant ainsi la photoformation de nanoparticules d'argent dans des films et des poudres de silice modifiées [170]. Le principe de photoactivation consiste en la décomposition de la benzophénone en des radicaux libres lorsqu'elle est irradiée à des longueurs d'onde dans ses bandes d'absorption optique (entre 260 et 345 nm). Les radicaux générés facilitent la réduction des ions d'argent et la collision des atomes d'argent et la formation des nanoparticules.



**Figure 15** Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photoréduction [171].

Certains travaux ont montré l'élaboration de nanoparticules d'or, dans des polymères ou des films élaborés par voie sol-gel, par exposition à un laser ultra violet nanosecondes. Dans ces cas, les conséquences thermiques dues à la déposition laser provoquent une difficulté de contrôle de la taille des nanoparticules. L'irradiation nanoseconde a permis de contrôler la taille et la forme des particules en tenant compte des différents mécanismes thermiques et photochimiques mis en jeu [172]. Hirose et al. [173] ont utilisé la déposition laser picoseconde pour empêcher l'agrégation des nanoparticules due à la diffusion thermique et pour former des structures diffractantes de nanoparticules d'or finement contrôlées dans des films de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par photoréduction de l'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ).

Le rôle de la matrice a également été étudié, tel la croissance de nanoparticules d'argent dans des polymères composés de groupements hydrophiles d'éthylène oxyde (EO) et de groupements hydrophobes de méthacrylate (MA) [174]. Dans ce cas, les ions  $\text{Ag}^+$  se placent préférentiellement dans les zones hydrophiles. Ces ions sont ensuite réduits sous faisceau UV et des nanoparticules organisées sont formées à la place des groupements EO. Certains groupements hydrophiles (polyéthylène glycol) jouent le double rôle de favoriser la réduction et de stabiliser les sels d'argent [175]. Ce procédé présente l'avantage de synthétiser des nanoparticules organisées. Cependant, les nanoparticules formées ne sont pas protégées des agressions mécaniques et chimiques. La protection des nanoparticules à l'aide d'une matrice a été envisagée par Battie et al. [176].

#### ***II.2.3.2. La réduction optique par absorption à 2 photons***

La réduction optique par absorption à 2 photons consiste à utiliser des lasers puissants dont l'énergie des photons est assez petite pour ne pas exciter les ions métalliques par la méthode conventionnelle à 1 photon. Les lasers utilisés émettent généralement dans le proche infrarouge (800 nm) et fonctionnent en régime femtoseconde. L'utilisation d'un laser femtoseconde focalisé est suffisamment énergétique pour libérer des paires électron-trou au sein d'un matériau. Les paires électron-trou sont générées par absorption multiphotonique. Dans ce cas, plusieurs photons sont absorbés pour atteindre les états excités. L'efficacité de ce phénomène non linéaire dépend fortement de l'intensité lumineuse. Il se produit uniquement au voisinage du point focal du faisceau laser, c'est-à-dire dans la zone de plus forte intensité lumineuse. En raison de cette limitation, le laser femtoseconde est un excellent moyen pour l'inscription de nanoparticules sélectives dans les matériaux transparents. Des auteurs comme Fukushima et al. [177] ont utilisé ce procédé pour faire croître des nanoparticules d'or dans

des matrices de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  élaborées par voie sol-gel. En irradiant la surface du film avec un laser femtoseconde, des plots d'or de tailles micrométriques ont été fabriqués, cette taille dépendant du temps d'exposition. D'autres types de matrices telles que les films polymériques ont été utilisées par Vurth et al. [178] pour faire croître des microstructures d'or. Dans ce cas, l'utilisation d'un photoinitiateur tel qu'un complexe de ruthénium, facilite la photoréduction des sels métalliques.

Un post-traitement thermique peut être utilisé pour achever la formation de nanoparticules d'or et d'Ag dans des verres de silice après irradiation par un laser femtoseconde [179]. Ce traitement thermique permet d'initier la diffusion des atomes métalliques dans la matrice. Par cette méthode, des motifs composés de nanoparticules sous forme de papillon ont été réalisés. L'agrégation des atomes d'argent et la formation de nanoparticules d'argent peuvent être également dues à l'effet d'accumulation de chaleur créé par l'irradiation laser [180].

Dans la suite, nous nous intéressons à l'étude des propriétés optiques des matériaux composites formés de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice. Nous étudierons également l'influence de certains paramètres sur la réponse optique de ces nanoparticules.

### **III. Les nanomatériaux métalliques pour l'optique**

#### **III.1. Généralités**

A la base des comportements optiques des nanomatériaux métalliques, se trouve le plasmon de surface, ce phénomène ayant une influence sur les propriétés électromagnétiques des nano-particules (NP) métalliques. La résonance plasmon de surface désigne l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface du métal, confiné à l'échelle nanométrique, en réponse à l'excitation d'une onde électromagnétique. Cette résonance plasmon dépend de plusieurs paramètres tels que la taille, la structure, la forme et l'environnement des nano-objets.

De tels matériaux ont été développés dans les dernières décennies à partir de méthodes de synthèse variées. La matrice de base pour un grand nombre d'applications photoniques est la silice amorphe. Le titane, quant à lui, connaît aujourd'hui un large intérêt motivé par ses propriétés photocatalytiques et photochromiques lorsqu'il est notamment dopé par des nanoparticules d'argent. Les nanoparticules métalliques incluses dans ces matrices sont constituées de métaux nobles, tels l'argent, l'or, le cuivre et le platine. Afin de répondre aux

demandes de miniaturisation et de faciliter l'intégration des nano-objets métalliques, l'élaboration de ces matrices sous forme des films minces est nécessaire.

Les applications fondamentales de ces matériaux se sont jusqu'à présent développées en optique pour la nano-optique [181][182], la plasmonique [183][184], la réalisation de guides d'ondes planaires [185], de lasers solides accordables dans le domaine visible [186] et de matériaux photochromiques [169], en biologie pour le marquage moléculaire [187], ou encore pour l'élaboration de matériaux électrochromiques. Ces différentes applications indiquent la richesse des réalisations futures.

### **III.2. Les propriétés optiques des systèmes métalliques**

La dispersion des nanoparticules métalliques dans une matrice aboutit à des systèmes composites qui possèdent des caractéristiques reflétant les effets de confinement qui affectent le métal. Par exemple, le confinement diélectrique confère aux métaux des propriétés spécifiques, comme la bande plasmon. En effet, la structure électronique est constituée de bandes d'énergie électronique permises, souvent séparées par des bandes d'énergie interdites ou *gaps*. Les électrons qui ne remplissent que partiellement les bandes de conduction sont responsables de l'apparition du plasmon. Les propriétés du plasmon dépendent de la structure de bandes du métal ainsi que des propriétés intrinsèques des nanoparticules et de l'environnement local.

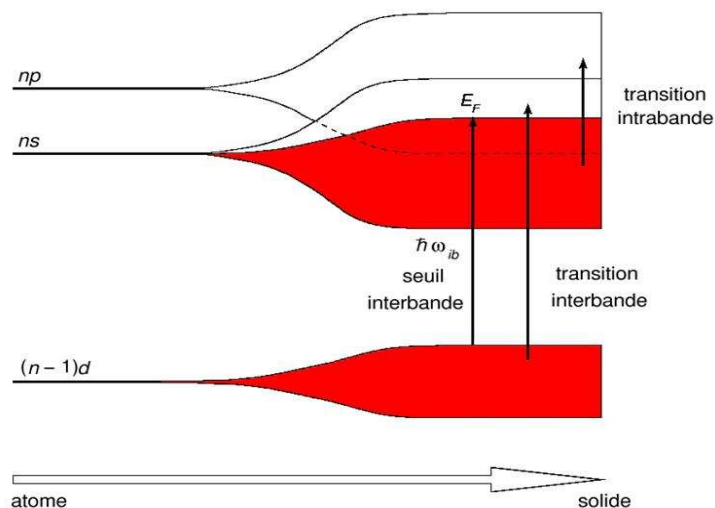
#### **III.2.1. La structure de bande**

Les nano-objets métalliques qui nous intéresseront dans cette thèse sont des nanoparticules d'argent. L'argent fait partie de la catégorie des métaux nobles (or, cuivre, ..). Situé juste à côté du fluor dans la classification périodique, il possède 47 électrons répartis sur la configuration électronique du type  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6] 4d^{10} 5s^1 5p^0$ . La dernière bande remplie  $(n-1) d^{10}$  devient la bande de valence et les bandes  $ns^1$  et  $np^0$  s'hybrident pour devenir la bande de conduction  $sp$  du solide. Délocalisé dans le réseau cristallin, l'électron présent sur l'orbitale de type  $s$  forme l'électron de conduction dans le matériau massif. Le réseau cristallin de l'argent est de type cubique à faces centrées (CFC).

Deux types de transitions électroniques sont observés dans ces métaux : les transitions interbandes et intrabandes (Figure 16). Des transitions *interbandes*, des niveaux de la bande de valence vers des niveaux de la bande de conduction situés au-dessus du niveau de Fermi, sont mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie suffisamment bas pour être atteint avec des photons appartenant à la gamme spectrale du visible ou du proche UV. A côté de ces



transitions interbandes, les transitions induites entre deux niveaux de la bande sp seront qualifiées de transitions *intrabandes*. Ces deux types de transition contribuent à la fonction diélectrique du milieu. Le seuil interbande ( $\hbar\omega_{ib}$ ) est défini comme l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron du haut de la bande d vers le premier niveau au-dessus du niveau de Fermi. L'énergie de seuil pour l'argent est plus élevée (3,9 eV, c'est-à-dire dans le proche UV) que celle de l'or ou du cuivre (1,84 et 2,1 eV respectivement, c'est-à-dire dans le visible),



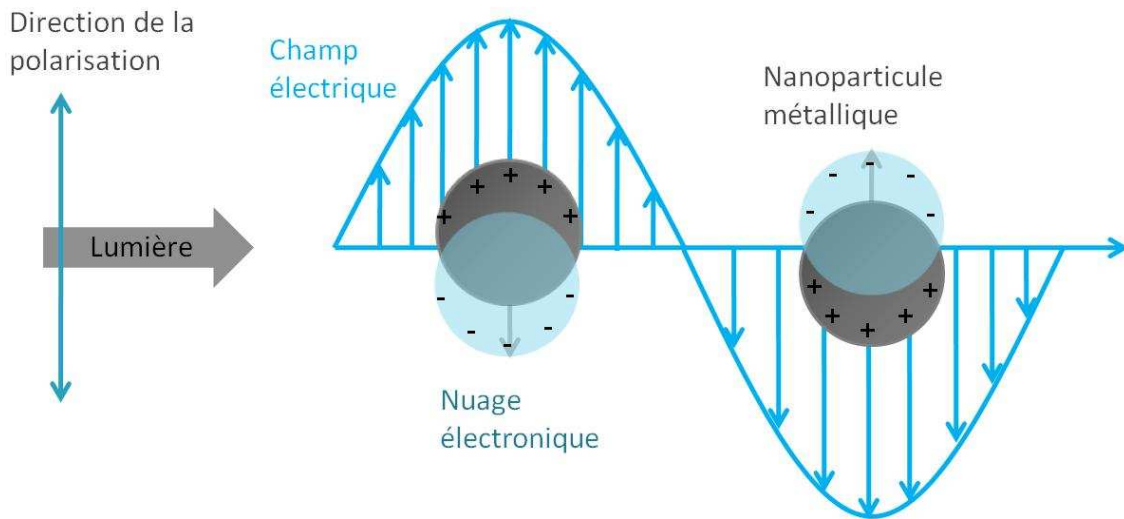
**Figure 16** Représentation schématique de l'évolution de la structure électronique d'un atome vers la structure de bandes d'un solide dans le cas d'un métal noble [188].

### III.2.2. La résonance plasmon

Pour les nanoparticules métalliques, l'existence d'une résonance plasmon de surface leur confère des propriétés optiques exceptionnelles. Pour les métaux nobles, elle se manifeste par une bande d'absorption située dans la gamme visible- proche UV du spectre. Cette propriété est appliquée depuis l'antiquité, notamment pour la coloration des verres et des céramiques [189][190]. Le phénomène provient d'une polarisation des particules métalliques de taille nanométrique sous une onde électromagnétique telle que la lumière. Cette polarisation (accumulation de charges négatives d'un côté de la nanoparticule et de charges positives de l'autre côté) se traduit par l'apparition d'un champ électrique dépolarisant, et entraîne des oscillations collectives des électrons de la bande de conduction présents notamment à la surface des nanoparticules, qui sont à l'origine de la résonance plasmon (Figure 17).

Les caractéristiques, position et largeur spectrales, sensibilité à la polarisation de la lumière de la bande plasmon, dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des nano-objets (composition, structure, taille, forme) et de leur environnement local. Elles en constituent des

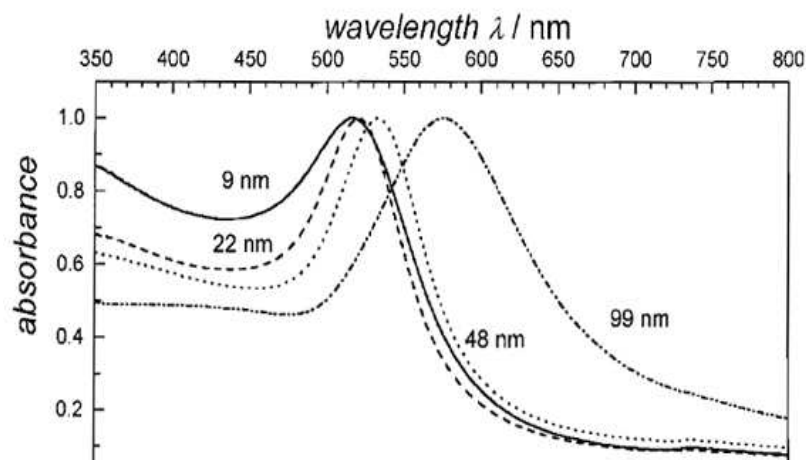
signatures : la spectroscopie d'absorption ou de diffusion permet ainsi d'obtenir des informations sur des nanoparticules dans différentes conditions d'environnement. Nous présenterons, par la suite, l'influence de chacun de ces paramètres sur cette réponse optique.



**Figure 17** Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique [191].

### III.2.3. L'influence de la taille, la forme et l'environnement des nanoparticules

La taille des nano-objets modifie de manière significative leur réponse optique. La résonance plasmon se décale vers le rouge lorsque la taille des particules augmente (Figure 18). Pour des particules de petites tailles, certains phénomènes négligeables à l'échelle macroscopique deviennent importants à l'échelle microscopique, par exemple l'effet "spillout" et "l'écrantage des électrons d". Ces effets conduisent respectivement à un déplacement de la résonance vers les basses et les grandes énergies lorsque la taille diminue.



**Figure 18** Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [192].

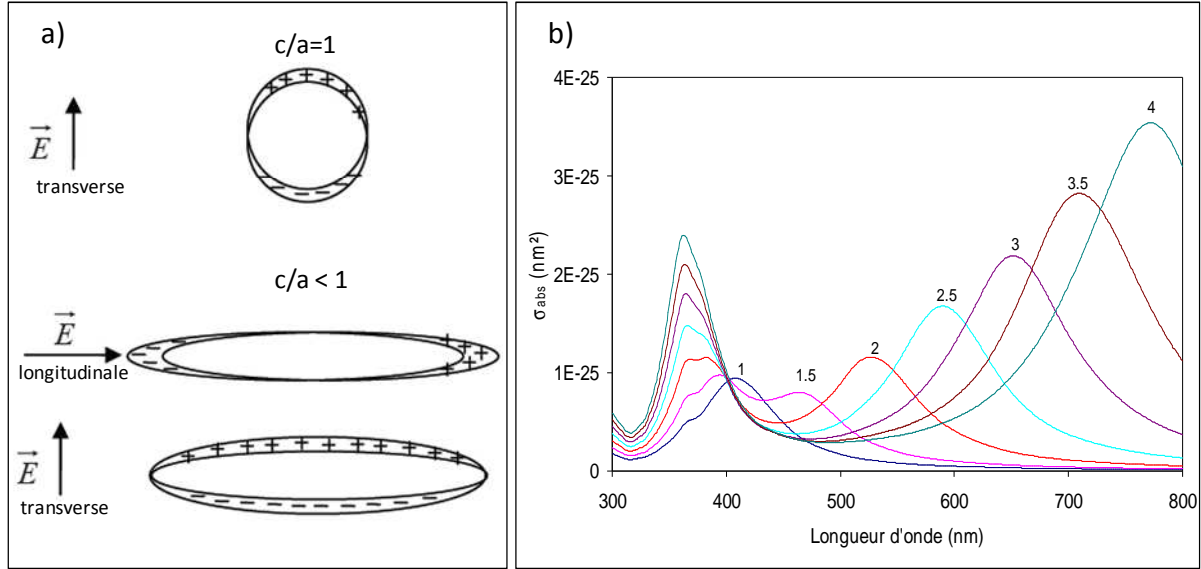
La dépendance de la réponse optique en fonction de la géométrie des particules est régie par un facteur de dépolarisation  $L_i$  [193]. Pour les formes ellipsoïdales de demi-axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ , le calcul des sections efficaces d'extinction et de diffusion dans le cadre de l'approximation quasi-statique montre qu'elles dépendent de la direction de la polarisation  $i$  de l'onde incidente par rapport aux axes de l'ellipse, via un coefficient géométrique  $L_i$  donné par l'équation :

$$\alpha_{x,y,z} = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_{x,y,z}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)} \quad (9)$$

avec  $\alpha_i$  la polarisabilité,  $i = x, y$ , et  $z$  selon les axes,  $\varepsilon_1$  la constante diélectrique de la particule et  $\varepsilon_m$  la constante diélectrique du milieu.

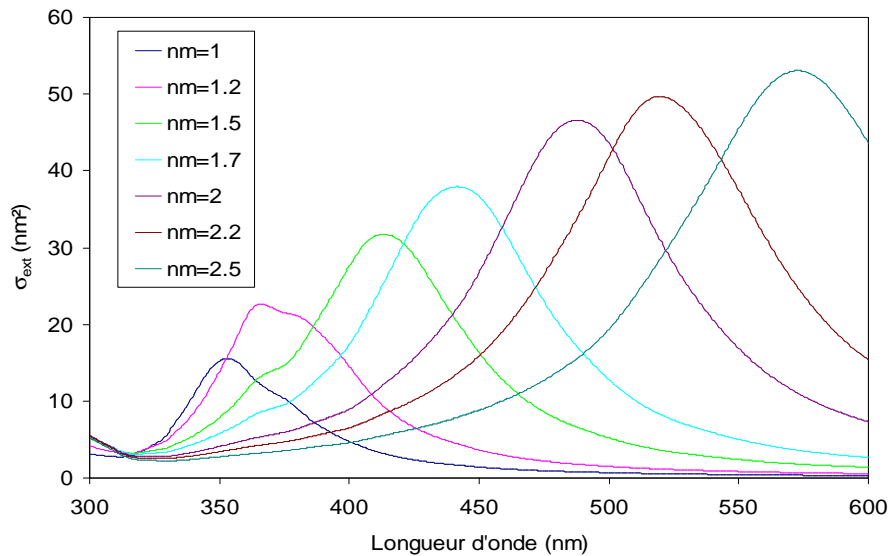
Dans le cas de particule sphérique, c'est à dire avec une forme projetée circulaire dans le plan, les facteurs de dépolarisation  $L_i$  dans les trois directions de l'espace sont tous égaux à  $1/3$  et une seule bande plasmon est observée. Dans le cas particulier d'un ellipsoïde sphéroïde ayant deux demi-axes identiques ( $b = c$ ), le paramètre pertinent est le rapport d'aspect  $c/a$ , dont dépendent uniquement les facteurs  $L_i$ . On parle d'ellipsoïde prolata (forme de cigare) ou ellipsoïde oblate (forme de soucoupe aplatie) si ce rapport d'aspect est inférieur ou supérieur à 1 respectivement. Le spectre d'extinction d'un ensemble de tels objets orientés aléatoirement présente deux modes de résonance appelés longitudinal et transverse suivant que le champ électrique appliqué est orienté selon le grand ou le petit axe de l'ellipsoïde (Figure 19-a). Les positions en énergie de ces deux modes sont déplacées l'un vers les hautes énergies (mode transversale) et l'autre vers les basses énergies (mode longitudinale) par rapport à la résonance de la sphère isolée (Figure 19-b).

Pour des nano-objets de formes plus complexes, plusieurs modes de résonances plasmon peuvent apparaître : trois modes pour un cube parfait [195], quatre pour un triangle aplati ou tronqué [196][197],...



**Figure 19** a) Les différents modes de résonance plasmon en fonction du champ électrique appliqué  $E$  [194], b) Section efficace d'extinction calculée pour un ensemble de nano-ellipsoïdes d'argent pour différents rapports  $c/a$  [176]

Un autre effet à considérer sur la réponse optique des particules est celui de l'environnement local. Pour une forme de particule fixée, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction  $n$  de la matrice augmente [176] (Figure 20).



**Figure 20** Influence de l'indice de réfraction sur le spectre d'absorption d'une nanoparticule d'argent calculée à partir de la théorie de Mie.

Une partie du travail de cette thèse étant consacrée à l'étude du photochromisme des matrices à base d'oxyde de titane et d'argent, il sera intéressant de rappeler les propriétés photochromiques de ces matériaux.

## **IV. Le photochromisme multicolore**

Le mot « photochromisme » provient de deux mots grecs « photo » et « chroma » signifiant respectivement « lumière » et « couleur », il fait référence à un phénomène réversible se traduisant par le changement de couleur de la matière sous l'effet d'une excitation électromagnétique (UV, visible et IR).

Ce phénomène physique a été observé pour la première fois au 19<sup>ème</sup> siècle dans des matériaux inorganiques et organiques. En 1897, Fritsche [198] rapporte le blanchiment d'une solution orange d'un composé organique, le tétracène, en présence de lumière visible, et, la régénération de la couleur à l'obscurité ou par chauffage. Dans les années 1950, les études se multiplient conduisant Hirshberg [199] à utiliser le terme « photochromisme » pour définir ce phénomène.

### **IV.1. Présentation générale des matériaux photochromiques**

Les matériaux photochromiques changent de couleur de manière réversible sous l'effet d'une insolation. Il en existe deux grandes catégories [200] : les photochromes organiques et les photochromes inorganiques. La plupart des matériaux photochromiques sont des matériaux organiques bien que les matériaux inorganiques présentent des avantages tels qu'une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance chimique ou mécanique. Dans le domaine des matériaux inorganiques, la recherche a tout d'abord été focalisée sur les halogénures alcalins, les halogénures des métaux alcalino-terreux, les azotures des métaux alcalins, les titanates et d'autres par la suite. Dès les années 1950, le photochromisme des oxydes de métaux de transition et de polyoxométallates, tels les  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$  a été étudié [200]. Ces matériaux inorganiques ne seront pas étudiés en détail dans ce manuscrit car ils présentent de faibles variations spectrales, une coloration monotonique et une faible stabilité thermique. Par la suite, les recherches ont porté sur des matériaux composites et hybrides. L'intérêt de ces matériaux se trouve dans la combinaison des propriétés individuelles des différents composants. Les propriétés résultantes dépendent de la nature chimique de chaque composant, de l'interface et de la synergie entre les différents composants. Afin d'améliorer les propriétés photochromiques des matériaux composites les recherches ont avant tout visé à favoriser les transferts de charges entre les différents éléments de ces matériaux. Dans les systèmes composites inorganiques/inorganiques, les électrons et les trous photo-induits peuvent être échangés entre les deux composants en raison des différents niveaux d'énergie et conduisent à une meilleure réversibilité des transitions spectrales ou à un photochromisme

multicolore. Dans les matériaux hybrides organiques/inorganiques, le transfert des porteurs de charge (électrons, trous, protons) entre les deux parties organiques et inorganiques se traduit par une meilleure réversibilité des transitions spectrales et des temps de réponse plus courts. La variabilité de la composition chimique de ces matériaux hybrides associée aux différentes techniques de traitement possibles permet d'obtenir une large gamme de propriétés chimico-physiques.

Nous ne présenterons par la suite que le phénomène de photochromisme multicolore observé dans le cas de matrices de  $\text{TiO}_2$  dopées par des nanoparticules d'argent. En effet, ces matériaux sont développés à cette fin dans cette thèse.

## **IV.2. Le photochromisme multicolore des matrices nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}$**

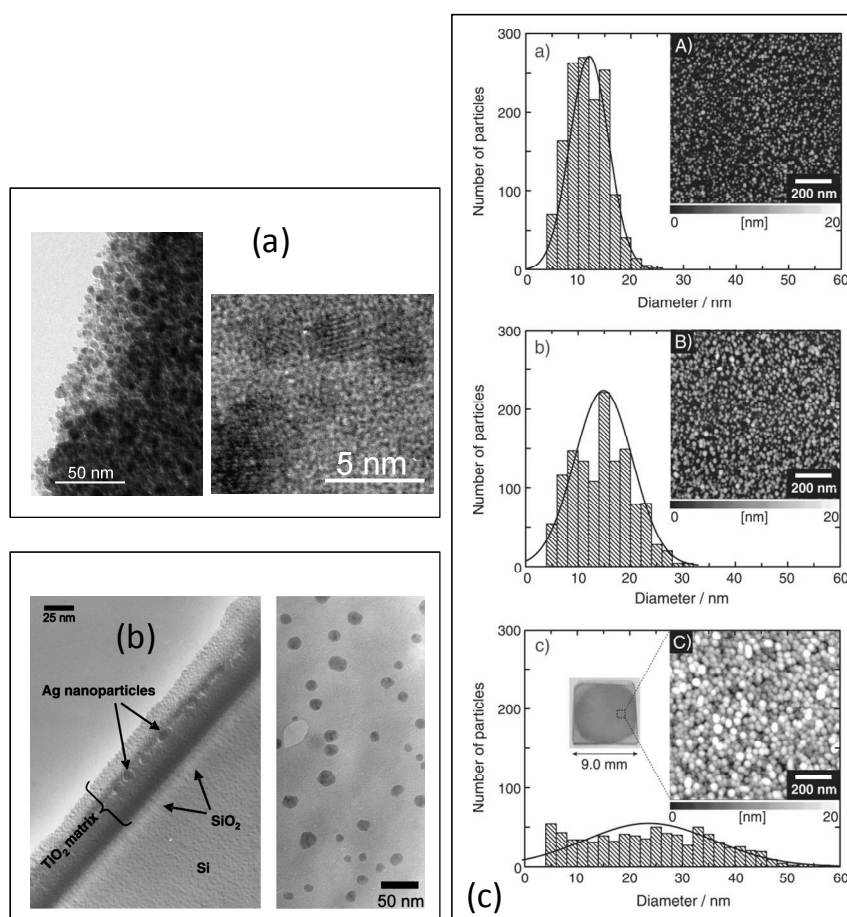
Les oxydes de titane sont des matériaux largement connus dans l'industrie notamment pour leur activité photo-catalytique. En 2003, une nouvelle fonctionnalité a été découverte lors du dopage d'une matrice de  $\text{TiO}_2$  par des nanoparticules d'argent. Dans ce matériau composite semi-conducteur/métal, un phénomène de photochromisme multicolore a été observé.

### **IV.2.1. Principe général**

La présence d'un ensemble inhomogène de nanoparticules d'argent dans un matériau diélectrique se traduit par un élargissement de la bande d'absorption (d'autant plus important que l'indice de la matrice hôte est grand), qui peut couvrir, dans le cas d'une matrice d'oxyde de titane, tout le domaine du spectre visible. L'échantillon prend alors une couleur brun-gris. L'illumination d'un tel échantillon à l'aide d'une onde quasi-monochromatique dont le spectre appartient à sa bande de résonance plasmon de surface permet alors de réduire son absorption au voisinage de la longueur d'onde de l'illuminant. En raison de ce trou dans la bande plasmon inhomogène, la région illuminée devient pratiquement de la même couleur que l'illuminant. Ce changement de couleur qui est dû à l'oxydation sélective de certaines nanoparticules est réversible et a été observé dans des films semi-conducteurs de type n de  $\text{ZnO}$  ou de  $\text{TiO}_2$ . Il ne survient pas, sous insolation visible continue, dans des matrices conductrices telles que ITO ou diélectriques telles que  $\text{SiO}_2$  [201].

### IV.2.2. Formation des nanoparticules d'argent

La majorité des travaux rapportés dans la littérature sur le photochromisme multicolore dans des films composites semiconducteur/métal concernent le couple  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Les NP d'Ag sont formées soit à la surface de films de  $\text{TiO}_2$  denses [202][203][204], soit au sein de films nanoporeux [201][205][206][207][208] ou mésoporeux [209][210][211] soit au sein de films nanocomposites Ag- $\text{TiO}_2$  denses déposés par pulvérisation magnétron [212][213]. Lors de l'usage de films de  $\text{TiO}_2$  denses ou poreux l'argent est amené sous forme ionique par immersion des échantillons dans des solutions de nitrate d'argent puis réduit par voie chimique [210][211], thermique [211], photo-catalytique [202]-[209] ou électrochimique [201]. Dans les films nanocomposites déposés par pulvérisation magnétron la croissance des NP est activée thermiquement. Le caractère photochromique de ces films nanocomposites a été rapporté en présence de  $\text{TiO}_2$  amorphe [209][211] et de  $\text{TiO}_2$  cristallisé dans sa forme anatase [201][205][206][207] ou rutile [202][203][204].



**Figure 21** Distributions de tailles de NP obtenues (a) par réduction photo-induite à 244 nm dans un film mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  amorphe [209], (b) par pulvérisation magnétron après recuit à 300°C [213] (c) par réduction photo-induite à 310 nm (durant 30, 60 et 180 s de haut en bas) sur un monocristal de  $\text{TiO}_2$  plongé dans une solution d' $\text{AgNO}_3$  [202].

Lors d'une réduction chimique les nanoparticules sont formées par une réaction d'oxydo-réduction avec le réducteur utilisé. Pour les autres types de réduction, lorsque l'énergie apportée est plus grande que la bande interdite du  $\text{TiO}_2$  (~3.2 eV), le titane génère des électrons photo-excités qui migrent vers les espèces  $\text{Ag}^+$  et les réduisent pour former des nanoparticules d'argent. Selon le mode de réduction mis en œuvre et le type de matrice utilisé, les nanoparticules formées présentent des distributions de tailles et des densités de NP variables (Figure 21) qui influent sur leurs propriétés photochromiques.

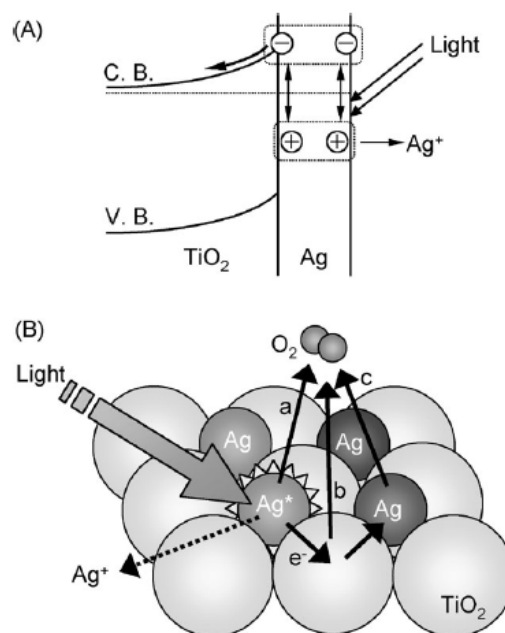
### IV.2.3. Oxydation des nanoparticules d'argent

#### IV.2.3.1. Mécanismes de photo-oxydation [201][213]

Lorsque les films  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  sont éclairés en lumière visible, des électrons sont excités à la surface des nanoparticules qui absorbent le rayonnement incident, produisant simultanément des ions  $\text{Ag}^+$ . Afin d'induire une oxydation durable des NP, les charges doivent être séparées pour éviter leur recombinaison. A l'interface entre les NP d'Ag et le semiconducteur de type n qu'est le  $\text{TiO}_2$  existe une barrière de Schottky, liée au fait que le travail d'extraction de l'argent (énergie minimale nécessaire à l'émission d'un électron de conduction) est supérieur à celui du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$ . La hauteur de barrière est suffisamment basse pour que les électrons excités soient promus du niveau de Fermi de l'argent vers la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  (Figure 22-A). Ces électrons sont ensuite transférés vers des molécules d'oxygène adsorbées au sein de la matrice qu'ils réduisent en  $\text{O}_2^-$  ou en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les auteurs rapportent également la possibilité d'un transfert électronique via les NP d'Ag non excitées (dans le cas d'une illumination en lumière quasi-monochromatique pour une oxydation sélective, voir plus loin) et d'un transfert direct des NP excitées vers  $\text{O}_2$  (Figure 22-B).

Lorsque les NP d'Ag sont formées au sein d'une matrice conductrice telle que l'ITO, la photo-oxydation des NP n'est pas observée. En effet, dans ce cas, même si les électrons sont transférés de la surface des NP excitées vers la bande de conduction de l'ITO, la couche de charge d'espace qui se situe à l'interface entre les deux matériaux est trop fine pour empêcher les électrons de revenir vers la surface des NP chargées positivement et de se recombinaison avec les  $\text{Ag}^+$ . Les charges ne peuvent pas non plus être séparées durablement lorsque les NP d'Ag se trouvent dans une matrice isolante telle que le  $\text{SiO}_2$ .

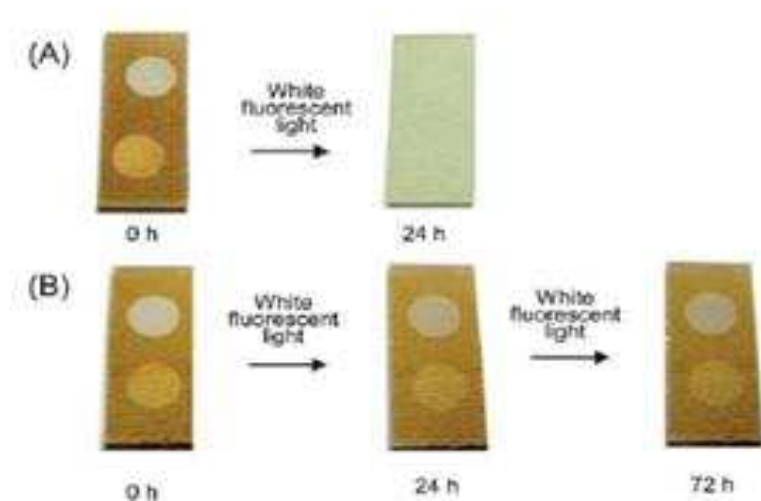




**Figure 22** (A) mécanisme proposé pour la séparation de charge à l'interface entre une nanoparticule d'argent et le TiO<sub>2</sub> ; (B) cheminement possible des électrons de nanoparticules d'argent excitées vers une molécule d'O<sub>2</sub> [201].

#### IV.2.3.2. Stabilité des photo-inscriptions

La rapidité avec laquelle il est possible de blanchir (oxydation de toutes les NP) ou de colorer les matériaux (oxydation de certaines tailles de NP seulement) dépend de l'efficacité avec laquelle les charges peuvent être séparées. Afin de prolonger la durée de vie de colorations photo-induites sur ces matériaux et donc d'éviter la décoloration spontanée des matériaux (exposés ou non à la lumière ambiante), Naoi et ses collaborateurs [207] ont proposé de modifier la surface des NP par du thiooctadécane ou du thiofluorodécane. Ce composé thiolé rend beaucoup plus difficile le transfert d'électrons de la surface des NP, qu'elles soient excitées ou non, vers le TiO<sub>2</sub> ou vers l'O<sub>2</sub>. Il permet de faire passer la durée de vie des photo-inscriptions de quelques heures à quelques jours mais nécessite de réaliser un traitement chimique des échantillons après insolation (Figure 23). Parmi tous les travaux répertoriés dans la littérature sur ces films nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Ag, ceux de notre équipe [209] sont les seuls à avoir rapporté des durées de vie de photo-inscriptions de plusieurs mois. Cette stabilité est liée à la faible porosité des couches mésoporeuses que nous utilisons, qui limite l'interaction avec l'oxygène ambiant. Elle se traduit par la nécessité d'utiliser des intensités d'illumination visible plus grandes de plusieurs ordres de grandeur que celles souvent indiquées dans la littérature pour blanchir les échantillons.



**Figure 23** Changement de couleur sous lampe fluorescente pour les échantillons modifiés (B) ou non (A) par thiofluorodécane [207].

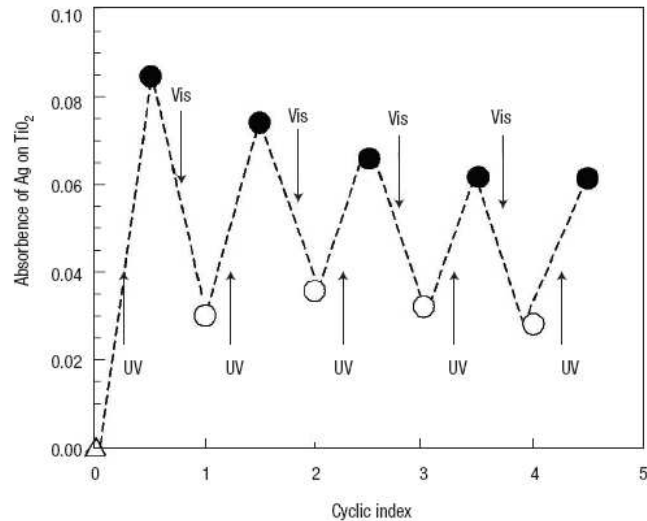
A l'inverse, il est possible d'accélérer le changement de couleur des films en améliorant l'efficacité du transfert électronique ou en augmentant l'activité catalytique pour la réduction de l'oxygène. Ce dernier effet peut être notamment obtenu en déposant sous la couche photochromique un film métallique, de type Pt par exemple, qui joue le rôle de catalyseur pour la réduction de l'oxygène [201]. L'élévation de la température induit également une décoloration plus rapide des films.

#### **IV.2.3.3. Oxydation sélective des NP d'Ag : modifications spectrales et redistribution de tailles de nanoparticules**

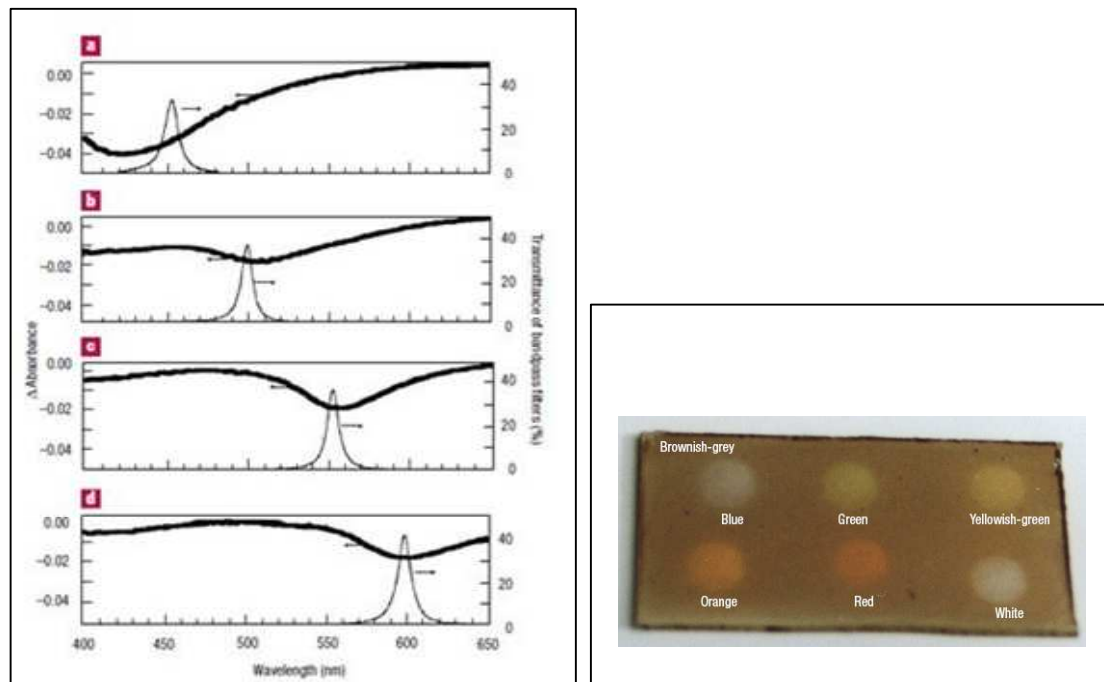
Lorsque les NP formées sont inhomogènes ou présentent un environnement très proche variable d'une NP à l'autre, la bande d'absorption du film est très large et peut couvrir tout le spectre visible. L'éclairement d'un tel film avec une source blanche permet d'exciter et d'oxyder toutes les NP et par conséquent de blanchir le film. Des cycles de coloration-décoloration peuvent alors être réalisés en éclairant successivement le film en lumière UV et en lumière blanche (sans UV) (Figure 24).

En revanche, si l'onde incidente est quasi-monochromatique, seules les NP dont la bande de résonance plasmon de surface présente un maximum au voisinage de la longueur d'onde de l'illuminant s'oxyderont. Cette oxydation sélective se traduit par une diminution de l'absorption à la longueur d'onde de l'illuminant et par une coloration de l'échantillon correspondant à celle de l'illuminant. Les spectres de la figure 25 ont été obtenus avec une intensité de 10 mW/cm<sup>2</sup> après une insolation de 5 minutes à différentes longueurs d'onde. Comme indiqué précédemment, la couleur de ces échantillons n'est pas stable. Ces derniers se

décolorent complètement au bout de deux heures sous lampe fluorescente ou de 12h dans l'obscurité. En revanche une insolation UV permet de retrouver l'état initial du film et de reproduire les couleurs.



**Figure 24** Variation de l'absorbance à 500 nm lors de cycles d'illumination UV, visible réalisés à l'air [206].

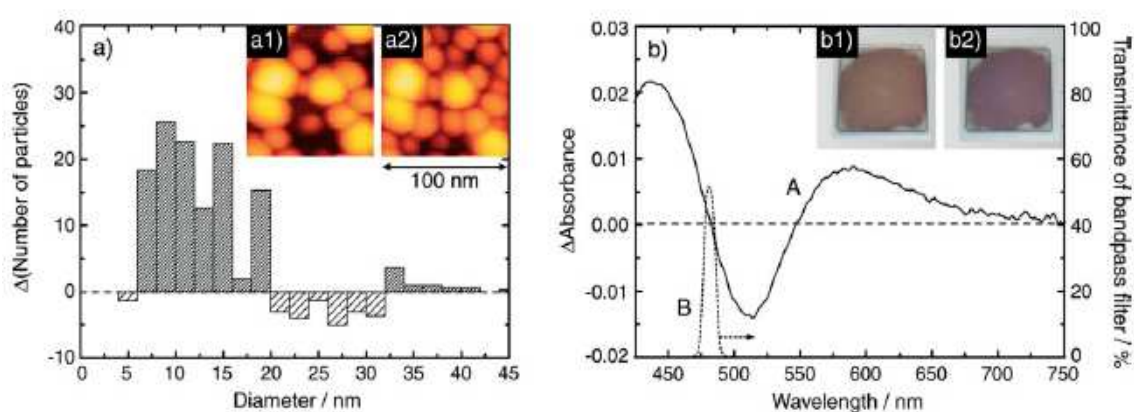


**Figure 25** (Gauche) Spectres d'absorption différentiels après absorption avec la lumière visible à (a, 450 nm; b, 500 nm; c, 550 nm ou d, 600 nm). (Droite) Photographie de spots multicolores [206].

Okumu propose en 2005 [213] deux explications possibles pour ces changements spectraux observés à la suite de la transformation de Ag métallique en Ag<sup>+</sup>. Il suggère qu'ils pourraient être dus soit à la diminution de la force d'oscillateur du plasmon de la particule

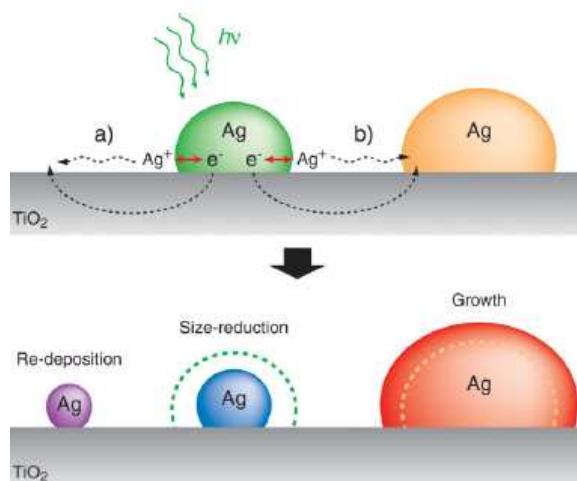
causée par le rétrécissement du cœur métallique des particules, soit à un décalage vers le rouge de la résonance plasmon de surface de la particule causé par une diminution de la densité d'électron de conduction à la surface des particules.

D'autres auteurs corrélient directement les modifications spectrales aux changements de distributions de tailles des NP [202][203]. Ils observent notamment une diminution du nombre de NP dans certaines gammes de tailles et une augmentation du nombre de NP plus grosses et plus petites que cette gamme de tailles (Figure 26). La taille des particules dont le nombre diminue augmente avec la longueur d'onde de l'illuminant, ce qui est cohérent avec l'idée que seules les particules qui présentent une résonance plasmon de surface centrée sur la longueur d'onde de l'illuminant sont oxydées.



**Figure 26** Histogramme des diamètres latéraux des NP d'Ag et spectre différentiel après irradiation à 480 nm [202].

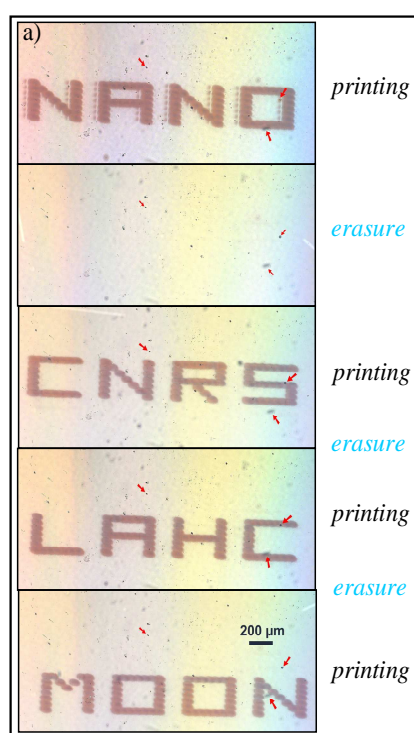
Matsubara a donc proposé le mécanisme basé sur le procédé électrochimique illustré dans la figure 27 pour interpréter les modifications spectrales observées. La lumière incidente, dont la longueur d'onde correspond à la résonance plasmon d'une morphologie spécifique de nanoparticules d'argent, excite certains électrons qui peuvent être transférés vers l'oxygène adsorbé dans la matrice comme décrit précédemment. Les ions  $\text{Ag}^+$  ainsi libérés peuvent s'associer avec les atomes d'oxygène sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , ou diffuser dans la couche d'eau adsorbée à la surface de  $\text{TiO}_2$  (Figure 27-voie a). Certains de ces ions se recombinaient avec les électrons de la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  en produisant des nanoparticules plus petites. Si des nanoparticules non résonantes à la longueur d'onde de la lumière incidente existent au voisinage des nanoparticules résonantes, des recombinaisons peuvent se produire sur ces dernières entraînant leur croissance (Figure 27-voie b).



**Figure 27** Illustration schématique des changements morphologiques des nanoparticules d'argent [202].

#### IV.2.3.4. Blanchiment en lumière monochromatique

Dans le cas de matrices mésoporeuses dont les pores sont monodisperses, les nanoparticules formées in situ sont assez homogènes. Il s'en suit qu'une onde lumineuse



monochromatique, dont la longueur d'onde tombe dans la bande de résonance plasmon des particules, peut oxyder simultanément toutes les particules et blanchir le film. Nous avons récemment mis en évidence et utilisé cette propriété pour écrire et effacer de manière réversible des données sur des films de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux (Figure 28) [209]. La qualité de ces résultats réside notamment dans le fait que l'effacement est total à chaque cycle et que le contraste avec lequel les données sont inscrites successivement reste constant. Ce résultat est d'autant plus intéressant que, quel que soit l'état d'oxydation de l'argent dans les films, ces derniers sont stables pendant plusieurs mois sans avoir recours à un post-traitement chimique.

**Figure 28** Mots successivement photo-inscrits, à 244 nm, et photo-effacés, à 488 nm, au même endroit sur une couche d'oxyde de titane mésoporeuse [209].

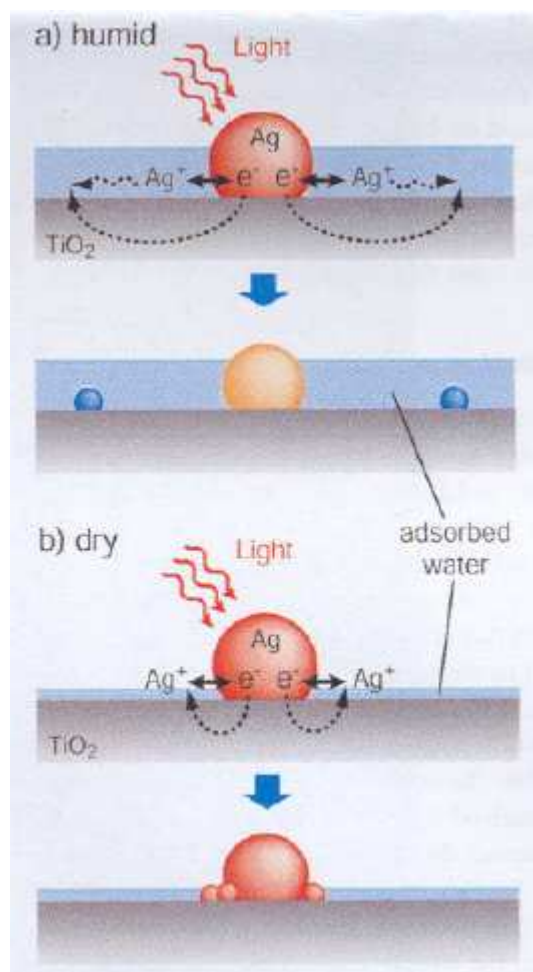
#### IV.2.4. Influence des conditions environnementales sur l'oxydation des NP

##### IV.2.4.1. Rôle de l'oxygène sur la photo-oxydation des NP

Le rôle de l'oxygène dans le mécanisme de photo-oxydation est confirmé par le fait qu'on n'observe pas d'oxydation sous atmosphère d'azote alors qu'elle est accélérée en présence d'oxygène [206][208].

##### IV.2.4.2. Influence du taux d'humidité sur la reformation des NP oxydées [203]

L'eau adsorbée à la surface des échantillons est un bon conducteur ionique pour les ions  $\text{Ag}^+$  photo-générés sous illumination visible. L'épaisseur de la couche d'eau présente sur les échantillons est fortement dépendante du taux d'humidité de l'air ambiant. Une plus grande quantité d'eau conduit à une plus forte conduction ionique à la surface du  $\text{TiO}_2$  et donc à l'amélioration de la dissolution d'Ag et du transport d' $\text{Ag}^+$  sur une grande distance. Ainsi, Matsubara et al. rapportent que pour une faible densité d'argent et sous atmosphère humide (Figure 29), une diminution du nombre de particules absorbant à la longueur d'onde d'excitation, et une augmentation du nombre des plus petites particules sont observées. La distance qui sépare la nanoparticule « mère » des petites particules formées après irradiation est de l'ordre de 100 nm. Alors que dans des conditions sèches, de petites nanoparticules sont formées dans le proche voisinage de certaines grosses nanoparticules. Le lien entre cette distance et l'humidité indique que l'eau ne joue pas seulement un rôle dans l'acceptation des électrons de  $\text{TiO}_2$  mais aussi dans l'amélioration de la conductivité ionique.



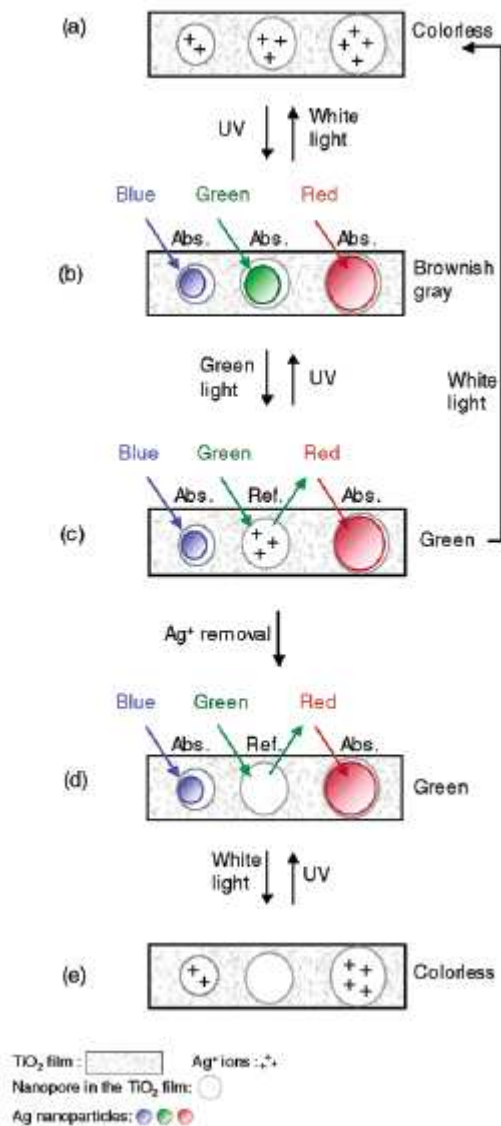
**Figure 29** Schéma illustrant la dissolution photo-électro-chimique et le re-dépôt des NP d'Ag sur des matériaux Ag/ $\text{TiO}_2$  à basse densité sous conditions sèches et humides [203].



La distance entre les particules d'argent joue également un rôle dans la mesure où les NP d'Ag résonantes et non résonantes peuvent respectivement être considérées comme des anodes et cathodes interconnectées via un électrolyte.

#### IV.2.5. Effet mémoire

Les nanopores de films poreux fonctionnent comme des moules lors de la formation des nanoparticules métalliques. Selon cet « effet de modelage », les nanopores peuvent déterminer



la taille, la forme et donc indirectement la position de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent. Un nanopore spécifique peut produire des nanoparticules d'argent avec la même longueur d'onde de résonance spécifique à plusieurs reprises, en répétant les cycles d'écriture-effacement. Selon la référence [205], lorsque l'oxydation sélective de certaines NP est mise en œuvre à l'aide d'une onde monochromatique particulière, il est possible d'éliminer les ions  $\text{Ag}^+$  des pores concernés pour conserver la couleur produite. Après blanchiment du film, il suffit de le ré-illuminer avec une onde UV pour faire réapparaître la couleur voulue. L'élimination des ions  $\text{Ag}^+$  s'opère en trempant le film dans une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Les ions ainsi formés passent en solution et la couleur produite est conservée tant que le film n'est pas ré-imprégné d' $\text{Ag}^+$ . Le mécanisme est présenté figure 30.

**Figure 30** Modèle proposé pour l' « effet de modelage » des pores de  $\text{TiO}_2$  et l'effet mémoire de la couleur [205].

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude bibliographique portant sur la synthèse des matériaux mésoporeux ordonnés élaborés par voie-sol et déposés en couche mince a été réalisée. Nous

avons vu que ces matériaux peuvent être utilisés comme moule pour la croissance de nanoparticules pour des applications en optique. Ainsi, ce procédé permet une miniaturisation des composants optiques grâce à la faible dimensionnalité de ces matériaux. Différentes formes et organisations de pores peuvent être obtenues par cette méthode. La croissance des nanoparticules dans les pores est réalisée par réduction du précurseur d'argent suivant plusieurs protocoles : chimique, thermique et optique. Toutefois, l'exaltation des propriétés optiques de ces matériaux nécessite un contrôle aussi bien de la taille, de la distribution de taille que de la répartition spatiale des nanoparticules. Ce contrôle reste un challenge particulièrement important que tente de relever nombre de chercheurs. Cependant, il passe nécessairement par le contrôle d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques.

Les objectifs de cette thèse seront de contrôler la synthèse et donc la croissance de nanoparticules d'argent dans des matrices mésoporeuses. A cette fin, des films minces mésoporeux seront élaborés par voie sol-gel, caractérisés, et, imprégnés par des sels d'argent. En fonction du procédé de réduction utilisé (chimique, thermique ou optique), des nanoparticules de taille et de forme différentes seront synthétisées. Ainsi dans le deuxième chapitre, le contrôle de la taille des particules d'argent dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  sera présenté, ainsi que les propriétés optiques associées. Dans le troisième chapitre, il sera question de la synthèse de nanoparticules d'argent dans différentes matrices de  $\text{TiO}_2$ , pour lesquelles le photochromisme multicolore se manifeste lorsque les films de titane mésoporeux sont imprégnés par des sels d'argent. L'effet sur le comportement photochromique, à la fois du type de matrice et de la distribution des particules sera abordé au dernier chapitre. Cette propriété « multicolore » ouvre la voie à de nouvelles applications telles que la copie couleur réinscriptible sur papier, le vitrage, la peinture, le stockage optique multifréquence ou encore le marquage des produits.





# **CHAPITRE II**

## **CROISSANCE DE**

### **NANOBATONNETS D'ARGENT**

#### **DANS DES FILMS DE SILICE**

##### **SBA-15**

---



## **Chapitre II Croissance de nanobâtonnets d'argent dans des films de silice SBA-15**

Dans l'étude présentée ci-après, nous nous sommes intéressés à la formation de nanofils d'argent qui peuvent posséder des propriétés optiques particulières intéressantes pour des applications telles que des filtres optiques. Aussi dans le but d'obtenir ces nanofils, nous avons synthétisé des films de silice mésoporeux SBA-15 qui seront utilisés comme moule pour leur croissance. Le solide mésoporeux SBA-15 avec et sans argent possédant des propriétés structurales et texturales spécifiques, la mésostructure des films est caractérisée en couplant différentes techniques telles la diffraction des rayons X (DRX) utilisée pour mettre en évidence les canaux mésoporeux, la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). A l'issue, après imprégnation des films par un sel métallique, la croissance des nanoparticules a été étudiée selon trois protocoles différents : thermique, chimique et optique. Les conditions expérimentales ont été optimisées afin d'obtenir les nanofils attendus. Après caractérisation des échantillons par la microscopie à balayage électronique (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET), leurs propriétés optiques sont étudiées par spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus montrent l'influence du processus de réduction.

### **I. Les films de silice SBA-15 sans argent**

#### **I.1. Choix de la silice SBA-15**

De nombreuses applications potentielles, en particulier dans les domaines de nanotechnologies, nécessitent le développement de nouveaux types de matériaux nanostructurés. Ces derniers peuvent être préparés par une technique de réplique à partir d'une matrice organisée. Les matériaux mésoporeux sont des bons candidats pour élaborer des nanoparticules d'argent, ces matériaux étant utilisés comme « template » dans lequel est introduit le précurseur d'argent. Leur succès est essentiellement lié à leur porosité organisée (taille, forme et arrangement des pores) et à leur surface spécifique très élevée. Le choix porté, à la silice SBA-15, comme gabarit ou moules solides pour obtenir des nanoparticules, au lieu d'autres types de silices mésoporeuses comme la MCM-41, plus familière, provient de plusieurs raisons :

- Leurs pores principaux sont ordonnés et leur large taille peut être continuellement ajustée dans des conditions de synthèse aisées à mettre en œuvre (de 5 à plus de 30 nm).
- Leur surface spécifique élevée ( $700\text{--}900\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) et leur important volume poreux permettant de disperser de grandes quantités de particules.
- Les parois siliciques sont épaisses (entre 3 et 7 nm) favorisant une grande stabilité thermique et hydrothermique par rapport à celles des silices de la famille M41S.
- Des traitements thermiques visant à réduire les ions d'argent dispersées dans la silice peuvent être appliqués sans risque d'effondrement de la structure.

Dans notre travail, la silice SBA-15 est obtenue par le procédé-sol gel qui consiste à créer un sol à partir du précurseur silicique, le tétraéthylorthosilicate ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , noté TEOS). Lors de la formation de la phase SBA-15, l'hydrolyse et la condensation du TEOS en milieu acide, génèrent des espèces siliciques chargées positivement ( $\text{I}^+$ ), qui s'organisent autour d'un surfactant non ionique selon un mécanisme d'interaction  $\text{S}^0/\text{H}^+|\text{Cl}^-/\text{I}^+$ . Le gel obtenu est ensuite séché permettant d'obtenir la matrice mésoporeuse amorphe.

La structure hexagonale de cette matrice SBA-15 ainsi que la taille des pores est contrôlée par l'ajout d'un agent tensioactif structurant [45]. Dans notre cas, l'agent structurant est du type copolymère tribloc nommé Pluronic 123 (P123) de formule  $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ , où  $(\text{EO})_{20}$  est un poly-oxyde d'éthylène (pôle le plus hydrophile) et  $(\text{EO})_{70}$  est un poly-oxyde de propylène (pôle le plus hydrophobe). Les alcoxydes vont s'organiser autour de ce composé micellaire neutre et la structure hexagonale va être obtenue. Cet agent structurant est ensuite éliminé par calcination pour libérer la porosité.

### **I.2. Synthèse des films de silice mésoporeuse SBA-15**

Le matériau SBA-15 est préparé en suivant un protocole standard décrit par Alberius et al. [74], qui consiste à dissoudre 2,75 g de copolymère tribloc P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) dans une solution d'éthanol (8,0 g). La solution est laissée sous agitation le temps nécessaire pour la dissolution du tensioactif. Une deuxième solution est préparée en diluant 10,4 g de TEOS (tétraéthoxysilane) dans de l'éthanol avant l'addition de 5,4 g d'une solution aqueuse d'HCl à pH=2. Après 20 minutes d'agitation à la température ambiante, cette solution est additionnée à celle du surfactant. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 1 heure, puis mûrit pendant 2 heures supplémentaires à température ambiante.

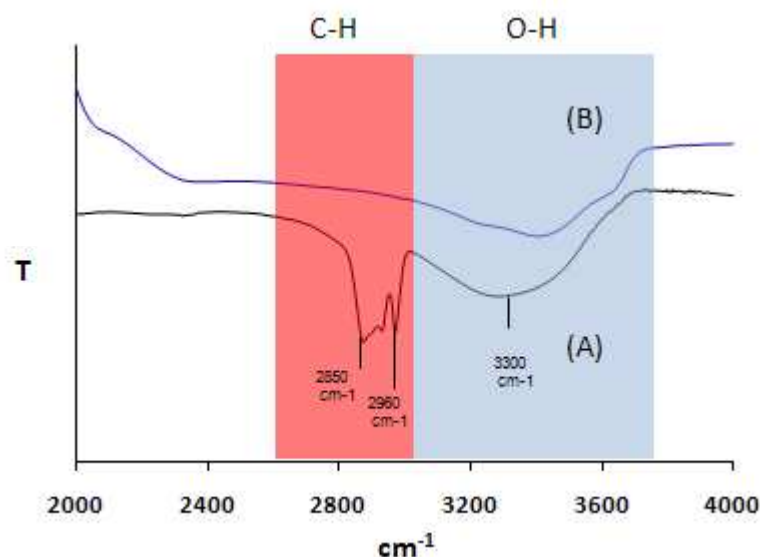
Les films minces de silice SBA-15 sont déposés par la technique trempage-retrait (dip-coating) avec une vitesse de dépôt de 7cm/min sur des lames de verre préalablement nettoyées dans des bains, d'acétone, d'éthanol et d'eau ultrapure respectivement. Après dip-coating, les films obtenus sont séchés pendant 24 heures à la température ambiante pour augmenter le degré de réticulation de la silice. Les films sont élaborés dans une salle blanche classe 1000 avec un taux d'humidité de  $45\pm 5$  %, offrant ainsi une bonne reproductibilité de la mésostructure. L'agent structurant (pluronic P123) est ensuite éliminé, pour obtenir la structure mésoporeuse, par chauffage à 450°C pendant 4 heures avec une vitesse de montée en température de 1°C/min.

### **I.3. Caractérisation des films de silice mésoporeuse**

Le point de départ pour cette étude étant la mésostructure des films de silice SBA-15, il est impératif de la caractériser puisqu'elle sera utilisée pour organiser les nanoparticules. Avant et après calcination, les échantillons obtenus sont transparents et de bonne qualité optique. Pour la vitesse de dépôt utilisée (7cm/min), l'épaisseur des films mesurée grâce à un profilomètre dektak ST VEECO, est de l'ordre de  $360\pm 50$  nm pour les films calcinés.

#### **I.3.1. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)**

Avant calcination, les films contiennent une importante quantité d'espèces organiques telles que les solvants et le copolymère. Le traitement thermique des films est indispensable pour libérer la porosité par élimination du copolymère. Pour contrôler l'efficacité du traitement thermique, on a étudié le spectre IR du film SBA-15 avant et après calcination (Figure 31). La spectroscopie infrarouge consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur le composé et à enregistrer le signal transmis. La représentation graphique de l'absorption des radiations, due aux mouvements de vibrations des atomes, en fonction du nombre d'onde, constitue le spectre infrarouge du composé. Ce spectre fournit des informations principalement sur l'environnement des atomes et sur la nature des groupes fonctionnels permettant ainsi de caractériser la nature chimique du matériau.



**Figure 31** Transmission spectrale des films de SBA-15 dans l'IR: (A) avant et (B) après calcination.

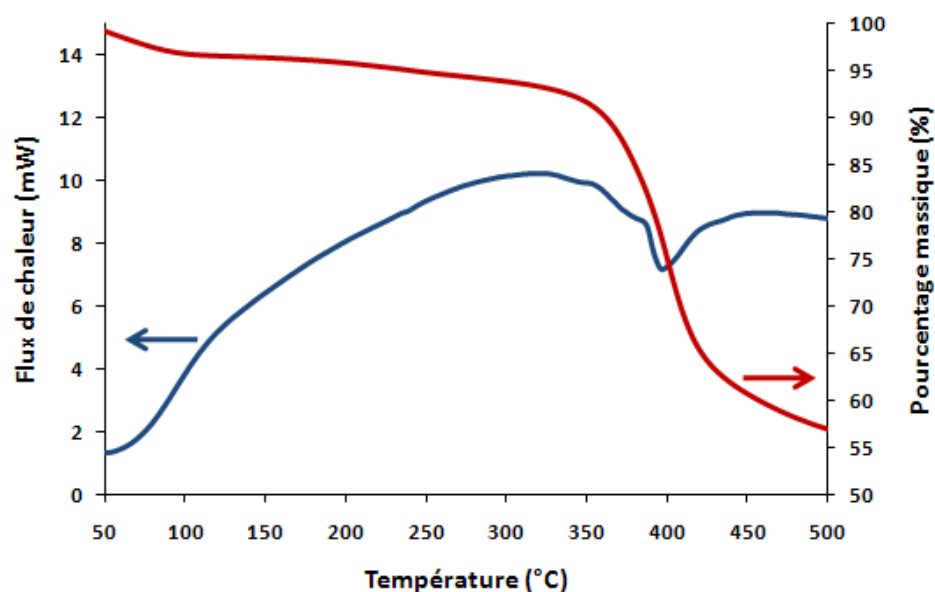
Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre IRTF Perkin Elmer Spectrum One. Le blanc a été fait avec une lame de verre. Les films minces étant déposés sur des substrats de verre, ces derniers absorbent très fortement entre 2000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  rendant cette partie du spectre inexploitable. La présence des deux bandes de vibration situées vers 2900  $\text{cm}^{-1}$  et vers 3300  $\text{cm}^{-1}$  est respectivement liée à l'élongation des groupements alkyles ( $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$ ) et à la valence des groupements alcools ( $-\text{OH}$ ) présents. Les groupements alkyles sont essentiellement présents dans le copolymère P123, dans l'éthanol qui est utilisé comme solvant lors de la synthèse du sol et dans la matrice de silice. Les groupements  $-\text{OH}$  sont majoritairement présents dans le solvant et dans la matrice de silice. Après calcination, il y a disparition des bandes liées aux groupements alkyles confirmant la dégradation du polymère, et donc l'efficacité du traitement thermique. La diminution de la bande 3300  $\text{cm}^{-1}$  s'explique par l'évaporation des solvants résiduels contenus dans le film et par la densification du réseau de silice.

### I.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet de suivre l'évolution de la perte de masse de l'échantillon subissant une montée en température dans une atmosphère contrôlée. L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence de flux de chaleur de l'échantillon. Elle permet donc, en fonction de la température, de mettre en évidence les phénomènes de transformations physiques ou chimiques (exothermes et endothermes) susceptibles d'affecter l'échantillon.

Des analyses ATG et ATD sont réalisées conjointement sur la solution de dépôt, séchée pendant plusieurs jours à la température ambiante, afin de confirmer l'efficacité du traitement thermique. Les mesures sont effectuées sur un appareil PERKIN ELMER Pyris Diamond sous atmosphère d'air. Elles sont corrigées par une ligne de base préalablement obtenue par mesure sur un creuset d'alumine vide afin de s'affranchir des artéfacts de l'instrumentation. L'échantillon (5 à 10 mg) placé dans le creuset d'alumine est porté à 500°C avec un gradient thermique de 10°C.min<sup>-1</sup>.

La courbe d'ATD montre la présence d'un pic exothermique à 400°C. Ce dernier s'accompagne d'une importante perte de masse à la vue de la courbe ATG. La perte de masse, de l'ordre de 40%, commence à partir de 350°C et elle est provoquée par la dégradation du copolymère. Cette perte de masse correspond à la quantité du copolymère tribloc P123 introduit initialement ainsi qu'à celle du solvant complexé par ce surfactant. Ainsi, le copolymère se dégrade à des températures relativement basses comprises entre 350°C et 400°C. Cette dégradation du copolymère libérant de l'espace rend le film mésoporeux. Ces mesures confirment l'efficacité du traitement thermique puisque la température de calcination des films SBA-15 (450°C) est supérieure à la température de dégradation du copolymère.



**Figure 32** Courbes ATG (Rouge) et ATD (Bleue) de la solution SBA-15.

### I.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet de déterminer la structure des films de silices mésoporeuses synthétisées. Cette technique est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un



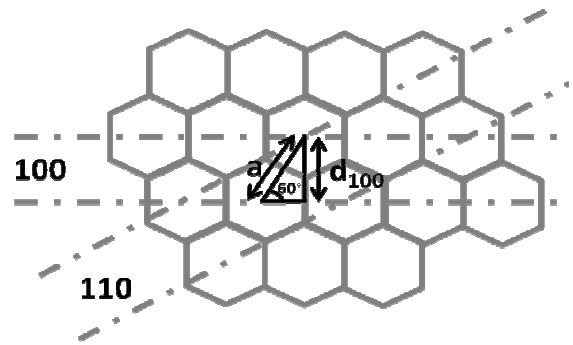
solide ordonné. Sur un diffractogramme de rayons X, la distance inter-réticulaire  $d$  est une fonction de l'angle incidence du faisceau  $\theta$  suivant la loi de Bragg:  $d_{hkl} = n\lambda/2\sin\theta$ , où  $d$  représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller ( $hkl$ ),  $n$  l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau entrant (longueur d'onde d'excitation du cuivre). Typiquement, le diffractogramme d'une phase hexagonale présente plusieurs réflexions attribuées aux plans (100), (110), (200), (210) et (300). L'expression qui donne la distance entre plans réticulaires dans un réseau hexagonal s'écrit :

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (10)$$

avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  les paramètres de maille tels que  $a = b$ ,  $c$  étant la longueur des pores est très grand. Ainsi le rapport  $l^2/c = 0$  de telle sorte qu'on peut retrouver les distances entre les différents plans en fonction de  $a$  ou  $d_{100}$ . La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100). Les réflexions suivantes sortent à des distances en fonction de  $d_{100}$  très précises, caractéristiques d'une phase hexagonale. La figure 33 schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire  $d_{100}$  et celle entre centres de pores. Le paramètre  $a$  est la somme de l'épaisseur de la paroi en silice entre les pores, et, du diamètre d'un pore.

Plan	Indexation des réflexions des plans $d_{hkl}$ par rapport à $a$ ou $d_{100}$
$d_{100}$	$d_{100} = a\sqrt{3}/2$
$d_{110}$	$d_{110} = a/2 = d_{100}/\sqrt{3}$
$d_{200}$	$d_{200} = a\sqrt{3}/4 = d_{100}/2$
$d_{210}$	$d_{210} = a\sqrt{3}/2\sqrt{7} = d_{100}/\sqrt{7}$
$d_{300}$	$d_{300} = a/2\sqrt{3} = d_{100}/3$

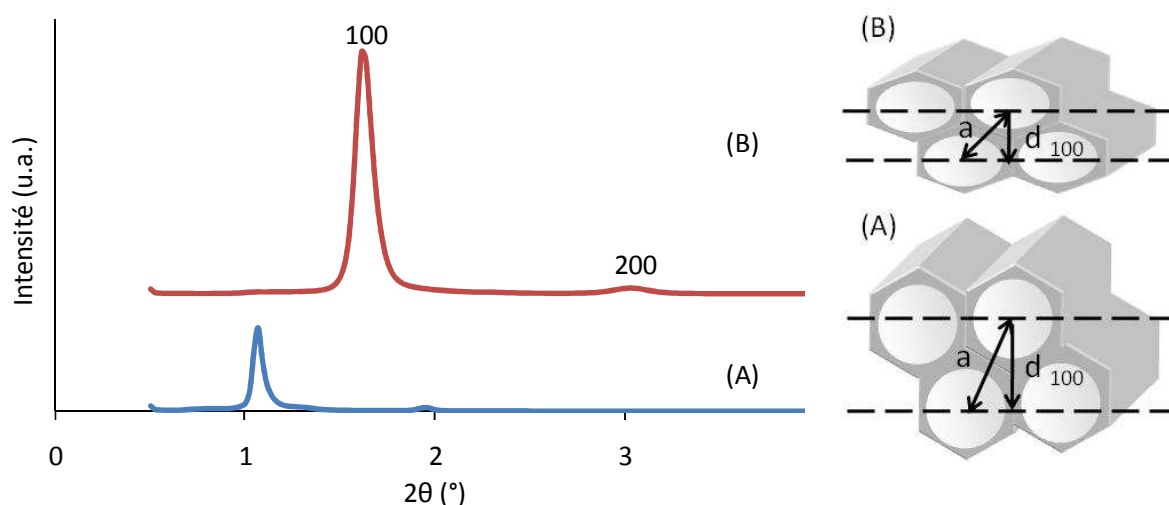
**Tableau 6** Indexation des réflexions dans une phase hexagonale.



**Figure 33** Modèle géométrique de l'arrangement du réseau hexagonal [214].

Puisque les matériaux étudiés ici sont constitués majoritairement de silice amorphe, il n'y a donc pas de diffraction aux angles supérieurs à  $2\theta=10^\circ$ . Nous utiliserons donc la DRX aux petits angles. Les enregistrements des diagrammes de RX sont réalisés au moyen d'un diffractomètre Bruker-AXS «D8 Advance », en utilisant la radiation  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,54178$  Å). Les films de silice SBA-15 ont été balayés de  $0,5^\circ$  à  $10^\circ$  ( $2\theta$ ).

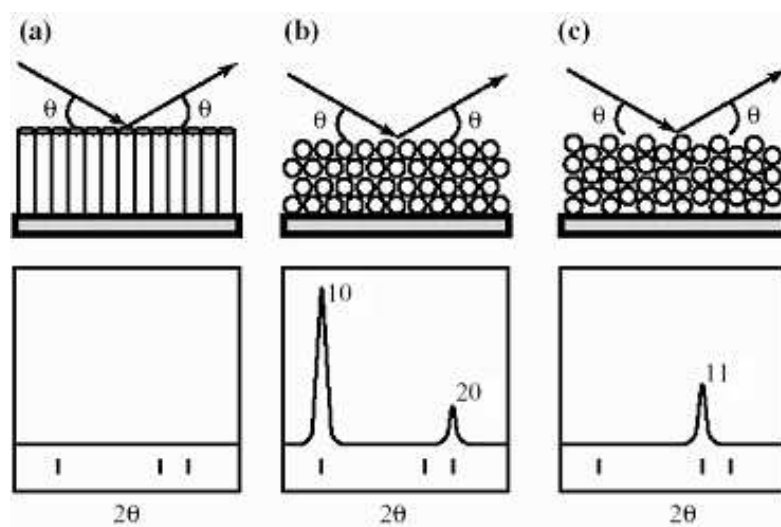
Le diffractogramme des rayons X de la silice SBA-15 et la schématisation de la distance inter-réticulaire  $d_{100}$  et du paramètre  $a$  avant et après calcination sont représentés sur la figure 34 suivante.



**Figure 34** Diffractogrammes des rayons X des films de silice mésoporeuses et schématisation de la distance  $d_{100}$  et du paramètre  $a$ : (A) avant et (B) après calcination.

Le diffractogramme des films de silice SBA-15 montre la présence d'un pic de réflexion principal et d'un autre pic faible dans le domaine de l'angle  $2\theta$  de 0,6-3°, qui correspondent à la diffraction des pics (100), et (200) typiques d'une structure 2D hexagonale (p6mm). L'observation de ces pics indique que les cylindres micellaires puis les pores cylindriques sont alignés parallèlement aux plans compacts (100) parallèles à la surface de la couche (Figure 35). L'absence de la réflexion (110) est due à l'orientation de la maille hexagonale avec les axes  $a$  et  $c$  parallèles à la surface, comme a expliqué Zhao et al [73]. Cette orientation est privilégiée à cause des interactions préférentielles entre les parties PEO et l'oxyde de silice des lames de verre. Après calcination, la mésostructure hexagonale 2D est conservée comme l'indique la figure 34-B.

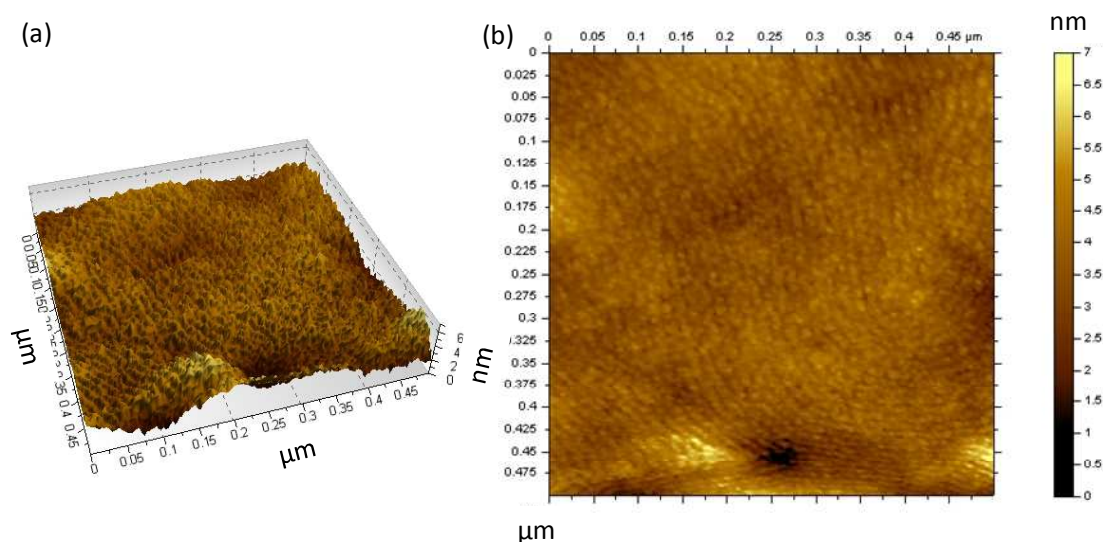
Cependant en comparant les deux diffractogrammes avant et après calcination, nous remarquons une diminution de la distance inter réticulaire  $d(100)$  après calcination : cette valeur varie de 85,6Å avant calcination à 55,0Å après calcination. Cette diminution implique une réduction du paramètre de maille  $a$  de 98,8Å à 63,5Å après calcination. Cette variation est due à une contraction anisotrope du réseau avec le traitement thermique suivant une direction perpendiculaire à la surface du film, c'est à dire à une compression de la mésostructure suivant cette direction [74]. Ce phénomène déjà observé pour la silice [77], conduit à des canaux ovoïdes dans lesquels pourront se développer ensuite des nanostructures métalliques.



**Figure 35** Diagrammes de diffraction prévus pour une structure  $p6mm$  ; (a) cylindres perpendiculaires film, (b) cylindres parallèles avec les plans compacts (100) parallèles au plan du film, (c) tubes cylindriques avec les plans (110) parallèles au plan du film [215].

### I.3.4. Microscopie à force atomique AFM

Des analyses complémentaires en microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées sur un appareil Agilent Technologies 5500 en utilisant une pointe de silicium en mode acoustique AC (l'équivalent pour Agilent du mode Tapping® de Bruker). L'analyse de la surface des films de SBA-15 calcinés a permis de confirmer la présence et l'alignement de pores cylindriques de la structure hexagonale dans le plan parallèle à la surface du film (Figure 36).



**Figure 36** Images AFM des films de silice SBA-15 après traitement thermique: (a) 3D, (b) 2D.

A partir du « scan » AFM, nous avons essayé d'estimer la distance entre les pores cylindriques, qui a été évaluée à 9,7 nm. Le paramètre  $a = 97 \text{ \AA}$  déterminé par AFM

correspond à la distance dans le plan horizontal. Dans ce cas, la valeur de  $a$  mesurée par AFM après calcination est similaire au paramètre  $a$  obtenue par la DRX avant calcination. Cette observation permet de visualiser que la contraction de la mésostructure a lieu uniquement dans la direction perpendiculaire au substrat, ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse DRX précédente. Nous disposons donc de film de silice mésoporeuse à structure hexagonale 2D, structure permettant la formation de fils métalliques.

## **II. Les films de silice SBA-15 avec argent**

### **II.1. Confinement des nanoparticules d'argent dans la silice SBA-15**

Une technique d'imprégnation, inspirée par une méthode décrite par Huang et al. [153] pour obtenir des nanofils d'argent dans des poudres de silice SBA-15 a été adaptée pour obtenir un matériau composite constitué de silice dont les pores sont remplis par des nanobâtonnets d'argent. La source d'argent utilisée est le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). Typiquement, la solution contenant le précurseur d'argent est préparée en dissolvant le nitrate d'argent dans de l'eau ou dans un mélange éthanol/eau (1 :1 v/v) avec (pH= 9,3) ou sans (pH=6) addition d'ammoniaque  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (5N). Dans le cas d'addition de base, celle-ci est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Les films de silice SBA-15 sont ensuite imprégnés dans la solution d'argent, puis lavés avec de l'eau ultrapure et séchés à la température d'ambiante.

La croissance des nanoparticules d'argent dans les pores de silice SBA-15 est obtenue par réduction des ions d'argent  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}^0$ . Dans ce but, nous avons utilisé trois protocoles de réduction : la croissance thermique, la croissance chimique et la croissance optique. Nous rappelons que les nanobâtonnets obtenus ont une forme ovoïde du fait du tassement de la structure hexagonale lors de la calcination des films.

### **II.2. Caractérisation des films de silice SBA-15/Ag par spectroscopie**

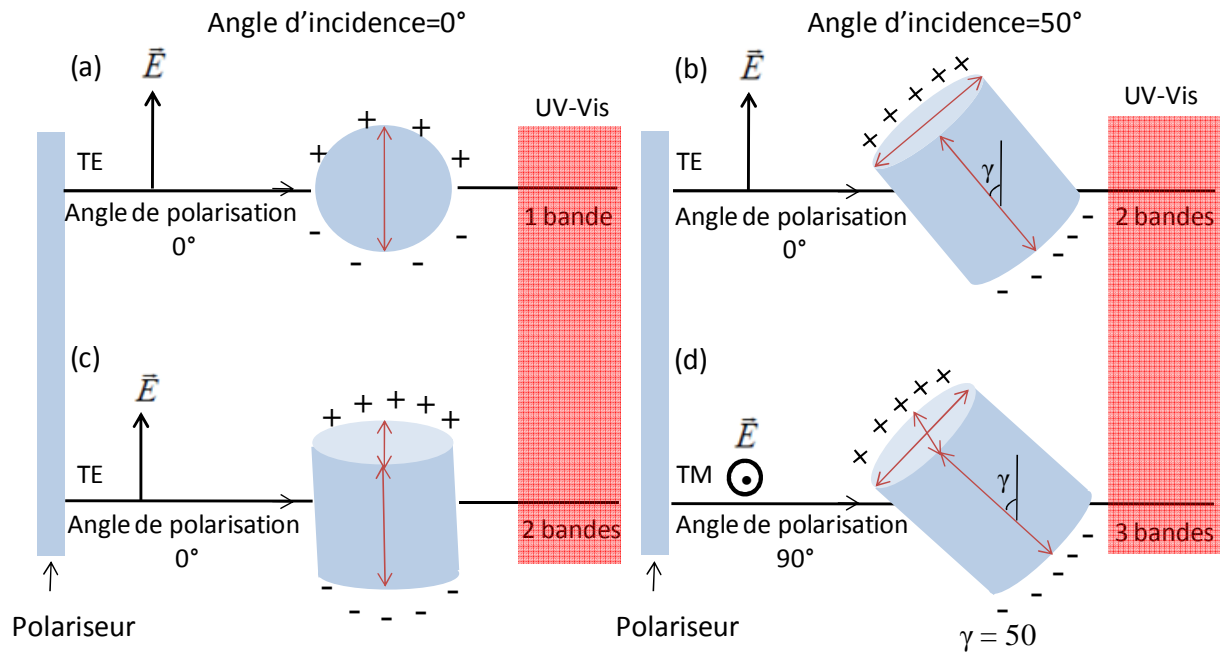
#### **UV-visible**

Les propriétés optiques de nanoparticules d'argent font apparaître une bande d'extinction dans le domaine UltraViolet-visible (UV-vis). Cette bande d'extinction est due à la Résonance de Plasmon de Surface. La largeur et la position spectrale de cette résonance sont régies par les propriétés intrinsèques des particules comme leur composition, leur taille et leur forme mais dépendent aussi de leur environnement local.

Après imprégnation et réduction, les échantillons sont caractérisés par un spectromètre d'absorption UV-visible PERKIN ELMER lambda 900 équipé de polariseurs. L'utilisation des polariseurs permet d'exciter sélectivement soit le mode de résonance longitudinale, soit le mode de résonance transversale des nanobâtonnets, soit une combinaison de ces deux modes. Le polariseur sélectionne à partir de la lumière monochromatique un champ de polarisation E. Ainsi, les mesures spectrales ont été réalisées sous incidence normale ou sous un angle d'incidence de 50°. L'angle de polarisation a été tourné pour être perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation Transverse Electric TE) ou dans le plan d'incidence (polarisation Transverse Magnetic TM).

Lorsqu'on place l'échantillon avec un angle d'incidence égal à zéro degré sachant que le polariseur fait aussi un angle de zéro degré, on obtient un spectre avec une seule bande de polarisation si la forme de nanoparticule est sphérique (Figure 37-a), le champ excitant une seule dimension (le diamètre de la sphère). Dans le cas de nanobâtonnets, deux bandes d'extinction sont obtenues qui correspondent au grand diamètre et à la longueur du bâtonnet (Figure 37-c).

Lorsqu'on tourne l'échantillon de 50° et si le polariseur fait un angle de zéro degré, deux bandes seront observées dans le cas de nanobâtonnets (Figure 37-b), alors que si on tourne le polariseur de 90°, cette fois ci trois bandes sont obtenus du à l'excitation des trois dimensions de ce bâtonnet (Figure 37-d). Dans le cas de sphères, une seule bande est observée quel que soit l'angle d'incidence et la polarisation, celle-ci étant provoquée par l'excitation du diamètre de la sphère.



**Figure 37** Effet des angles d'incidence et de polarisation sur le spectre UV-vis dans le cas de particule sphérique (a) et nanobâtonnet (b), (c) et (d).

## II.3. Croissance thermique des nanoparticules d'argent

### II.3.1. Principe général

La réduction thermique consiste à induire la transition  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$  par activation thermique. Dans cette partie, nous étudierons l'influence de nombreux paramètres sur la synthèse de nanoparticules d'argent comme l'influence de la concentration du précurseur d'argent, le temps d'imprégnation dans cette solution, la nature de la solution d'argent, la température de réduction ainsi que le temps de réduction. En fonction de ces paramètres, des nanostructures sphériques ou des nanobâtonnets d'argent sont obtenus. Les échantillons seront caractérisés par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique (MEB et MET) afin de mettre en évidence la présence et le type des nanoparticules (sphériques ou nanobâtonnets). Le tableau 7 reprend la liste des expériences réalisées avec les types de traitement.

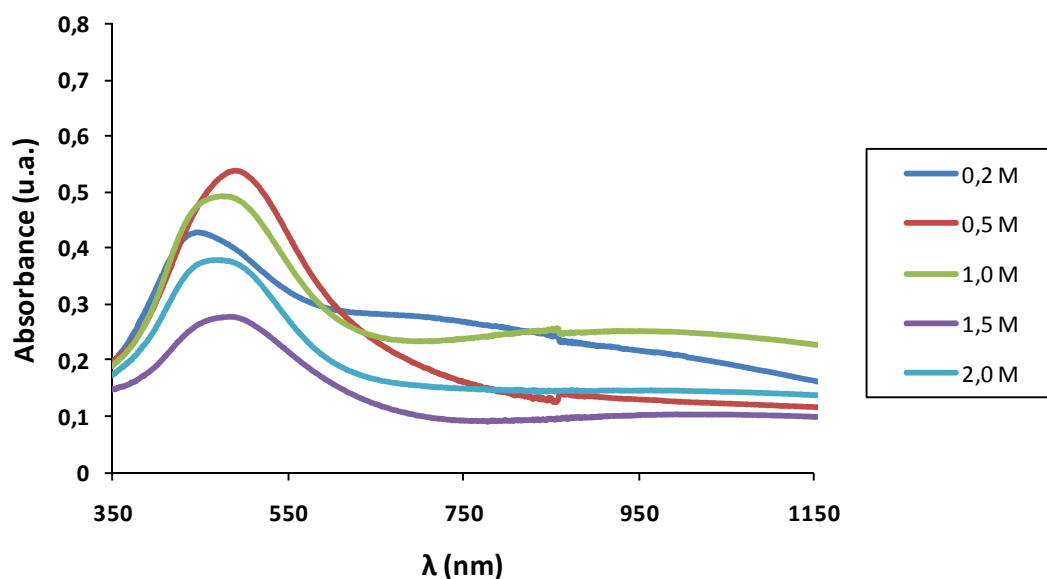
Noms	Solvant d'imprégnation	Base $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$	Temps d'imprégnation (min)	Temps de décomposition (h)	Température de décomposition ( $^{\circ}\text{C}$ )
SBA-15@Ag-40 min	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	40	2	200
SBA-15@Ag-60 min	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	60	2	200
SBA-15@Ag-90 min	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	90	2	200
SBA-15@Ag-EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Non	60	2	200
SBA-15@Ag- $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Non	60	2	200
SBA-15@Ag-100 $^{\circ}\text{C}$	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	60	2	100
SBA-15@Ag-150 $^{\circ}\text{C}$	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	60	2	150
SBA-15@Ag-250 $^{\circ}\text{C}$	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	60	2	250
SBA-15@Ag-300 $^{\circ}\text{C}$	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	60	2	300
SBA-15@Ag-400 $^{\circ}\text{C}$	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	60	2	400
SBA-15@Ag-200 $^{\circ}\text{C}$ -6h	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$	Oui	60	6	200

**Tableau 7** Liste des échantillons SBA-15/Ag obtenus par traitement thermique [216].

### II.3.2. Influence de la concentration du précurseur d'argent

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration de la solution de sel d'argent sur la croissance des nanoparticules d'argent, plusieurs films de silice SBA-15 calcinés sont imprégnés pendant 40 minutes dans des solutions d' $\text{AgNO}_3$  de concentrations différentes: 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 2,0 M. La solution de nitrate d'argent est préparée dans un mélange éthanol-eau (v/v) en présence d'une base  $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$ . Les ions argent sont ensuite réduits en chauffant les films imprégnés à 200 $^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures avec une montée en température de 0,66 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les spectres UV-visible sont donnés figure 38. Une bande d'absorption centrée entre 447 nm (0,2 M) et 489 nm (0,5 M) apparaît après chauffage des films, et ceci sous incidence 0 $^{\circ}$  et sous polarisation 0 $^{\circ}$ . L'intensité et la position de cette bande dépendent de la concentration de la solution d'argent ammoniacale. Cette dépendance de la concentration a déjà été signalée par Bois et al. [163] pour des films de silice/Ag réduits chimiquement. La diminution de l'absorbance pour des plus fortes intensités a été expliquée par la libération d'une quantité plus importante d'hydrogène qui pourrait drainer les nanoparticules du film mésoporeux, directement dans la solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$ .

Dans notre cas, l'augmentation de la concentration pourrait augmenter la quantité de l'argent entrant. Celui-ci pourrait repousser l'argent déjà présent dans les pores. Toutefois, il y a un équilibre entre la quantité d'argent entrante et la quantité d'argent sortante. Selon cet équilibre, la concentration de 0,5 M permet d'obtenir le niveau d'absorption maximal et donc la formation maximale de nanoparticules. Par conséquent, cette concentration a été choisie pour la suite de l'étude puisqu'elle permet d'avoir une grande concentration de nanoparticules métalliques.

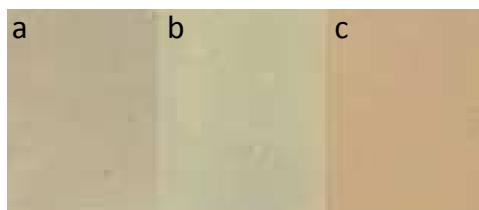


**Figure 38** Evolution des spectres des films contenant des nanoparticules d'argent en fonction de la concentration de la solution précurseur.

### II.3.3. Rôle du temps d'imprégnation dans la solution d'argent

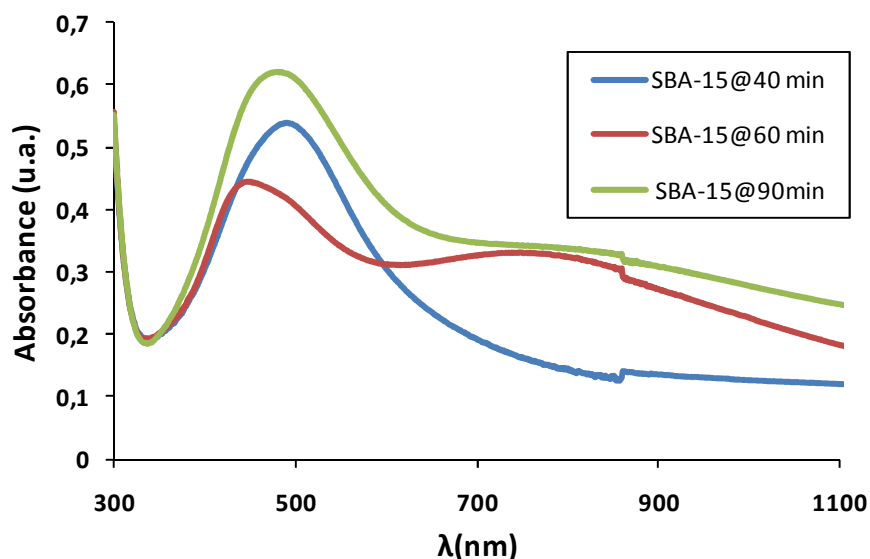
Notre but essentiel étant de synthétiser des nanobâtonnets d'argent bien ordonnés, nous avons essayé de jouer sur d'autres paramètres pouvant influencer cette croissance. Pour cette raison, nous avons utilisé une solution d'argent ammoniacale à 0,5 M en solvant éthanol/eau (v/v). Plusieurs temps d'imprégnation ont été choisis : 40 min, 60 min et 90 min. Les échantillons sont nommés SBA-15@Ag-40 min, SBA-15@Ag-60 min et SBA-15@Ag-90 min. Le même traitement thermique a été opéré pour générer la croissance des nanoparticules par chauffage à 200°C pendant 2 heures. Après réduction, la couleur des films devient grise, verte et brune en augmentant le temps d'imprégnation (Figure 39). Cette différence de coloration peut être corrélée aux spectres d'absorption de ces échantillons.





**Figure 39** Images des films minces contenant les nanoparticules d'argent: (a) SBA-15@Ag-40 min, (b) SBA-15@Ag-60 min et (c) SBA-15@Ag-90 min.

La figure 40 montre que le temps d'imprégnation dans la solution précurseur joue un rôle crucial dans la forme et taille des nanoparticules. Après 40 minutes d'imprégnation des échantillons dans la solution précurseur, une seule bande d'absorption centrée à 489 nm est obtenue dans le mode TE avec un angle d'incidence  $0^\circ$ . Cette bande correspond à la formation de particules sphériques. L'échantillon SBA-15@Ag-60 min présente deux pics d'absorption à 447 et 742 nm, qui sont attribués à la présence de nanobâtonnets d'argent. La première bande est due à l'excitation du grand diamètre du bâtonnet (b, Figure 41), alors que la deuxième bande décalée dans le rouge provient de l'excitation de la longueur du bâtonnet (a, Figure 41). La dispersion des longueurs des bâtonnets est responsable de la largeur de la deuxième bande. Cet élargissement peut être la cause du niveau élevé de l'absorbance dans les gammes du rouge et de l'IR provoquant l'absence d'une deuxième bande d'absorption bien définie après 90 min de trempage.

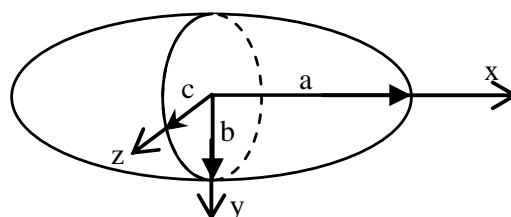


**Figure 40** Spectres UV visible des films : (a) SBA-15@Ag-40 min, (b) SBA-15@Ag-60 min et (c) SBA-15@Ag-90 min.

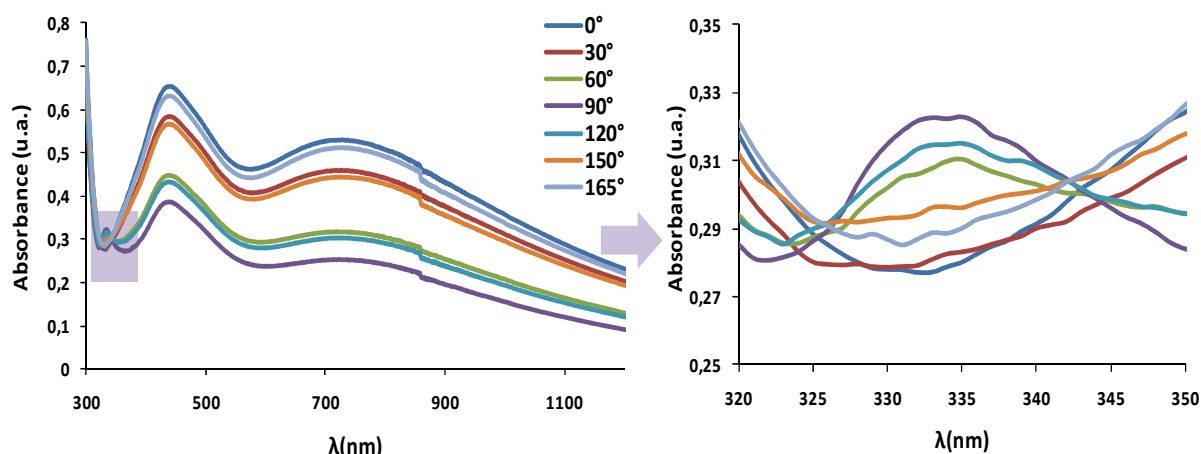
Contrairement à l'observation sous incidence normale, les spectres UV-visibles mesurés sous incidence oblique dépendent forcément de l'état de polarisation de la lumière incidente.

Des spectres ont été enregistrés avec une incidence  $50^\circ$  et une lumière polarisée à différents angles (entre  $0^\circ$  et  $165^\circ$ ) pour l'échantillon SBA-15@Ag-60 min. Les spectres enregistrés (Figure 42) montrent la présence d'une bande supplémentaire par comparaison avec l'incidence et la polarisation initiale ( $0^\circ$ ). Cette bande localisée à 330 nm est observée à partir de l'angle de polarisation  $60^\circ$ . Son amplitude augmente et atteint son maximum lorsque la polarisation est de  $90^\circ$ . Après cet angle, l'amplitude de la bande diminue pour reprendre sa valeur initiale.

La compression de la matrice silicique durant la calcination mise en évidence dans les mesures de DRX et d'AFM, provoque une diminution de l'épaisseur des canaux conduisant à des canaux ovoïdes ; aussi la largeur et l'épaisseur des nanobâtonnets ne sont pas similaires. En effet, la présence d'une troisième bande dans le spectre UV-vis, traduit également la présence de nanobâtonnet. Elle est caractéristique du petit axe  $c$  (Figure 41). Cette observation prouve que les nanobâtonnets croissent à l'intérieur des canaux de la mésostructure en ayant une épaisseur inférieure à la largeur, et qu'ils peuvent être représentés par les 3 axes d'un ellipsoïde comme le montre la figure 41.



**Figure 41** Schéma d'une particule ellipsoïdale,  $a$  est la demi-longueur,  $b$  la demi-largeur et  $c$  la demi-épaisseur du nanobâtonnet.



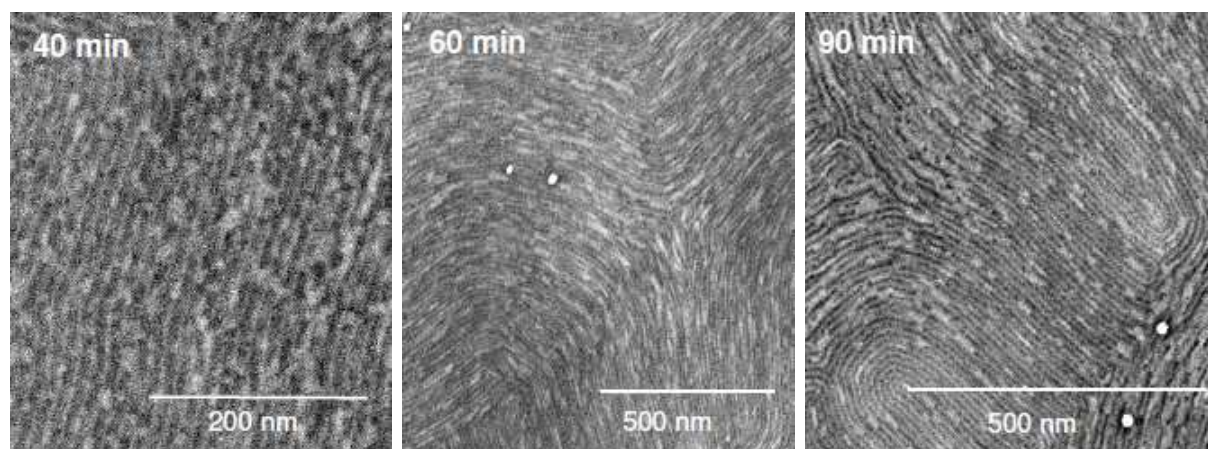
**Figure 42** Spectres en lumière polarisée de l'échantillon SBA-15@Ag-60 min à une incidence 50° et pour différents angles de polarisation. Un agrandissement sur la zone de longueurs d'ondes [320-350nm] est aussi montré.

Un de nos objectifs est de conforter le raisonnement précédent pour mettre en évidence l'influence du temps d'imprégnation sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent. Pour cela, nous avons utilisé la microscopie à balayage électronique (MEB), et la microscopie électronique en transmission (MET) en collaboration avec le centre de microscopie électronique à la Faculté de médecine de Saint Etienne et le laboratoire Multimatériaux et Interfaces de l'Université Lyon I.

Le MEB est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Dans son principe, cette technique ressemble à la microscopie optique en lumière directe. Un MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

Les clichés de MEB ont été réalisés grâce à un microscope FEI NovananoSEM microscope (MEB-FEG) opérant à 10-15 Kv. Cette technique permet de visualiser le réseau hexagonal et les nanoparticules présentes dans ses pores et ceci à la surface de l'échantillon. Les clichés réalisés montrent la présence de petites nanoparticules dans l'échantillon SBA-15@Ag-40 min et de nanobâtonnets de taille variable à la surface des deux autres échantillons (Figure 43). La longueur des nanobâtonnets varie entre 10 et 70 nm pour l'échantillon SBA-

15@Ag-60 min et cette distribution est plus hétérogène pour l'échantillon SBA-15@Ag-90 min.



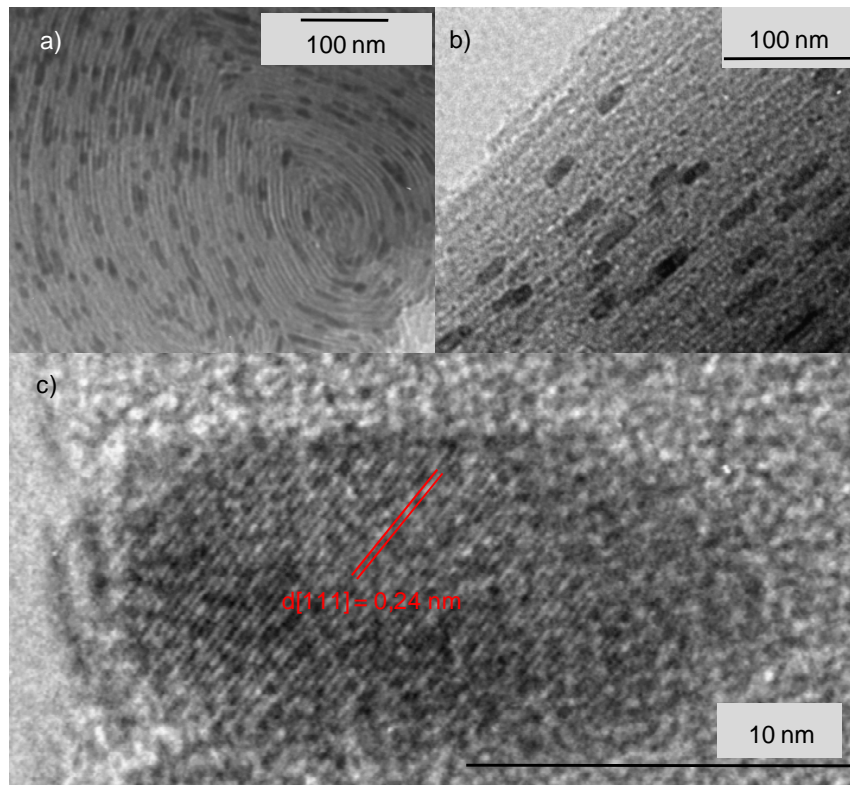
**Figure 43** Images MEB des échantillons: (a) SBA-15@Ag-40 min, (b) SBA-15@Ag-60 min et SBA-15@Ag-90 min.

Ces couches ont été aussi caractérisées en microscopie électronique à transmission (MET), avec un appareil de type TOPCON EM002B. C'est une technique très puissante et souple qui est la plus adaptée à l'étude de la morphologie et la structure des particules métalliques. Elle permet de visualiser à partir d'une coupe transversale du film la structure interne du matériau et de prendre l'image de l'intérieur de la mésostructure. Dans son principe, le faisceau d'électron est émis par un canon à électrons et se focalise sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ces électrons possèdent une énergie telle qu'ils traversent de part en part l'échantillon qui ne doit pas excéder quelques centaines de couches atomiques. Le contraste dépendra directement de la masse atomique des éléments observés. Le silicium étant un élément de masse atomique moyenne, le contraste est assez faible.

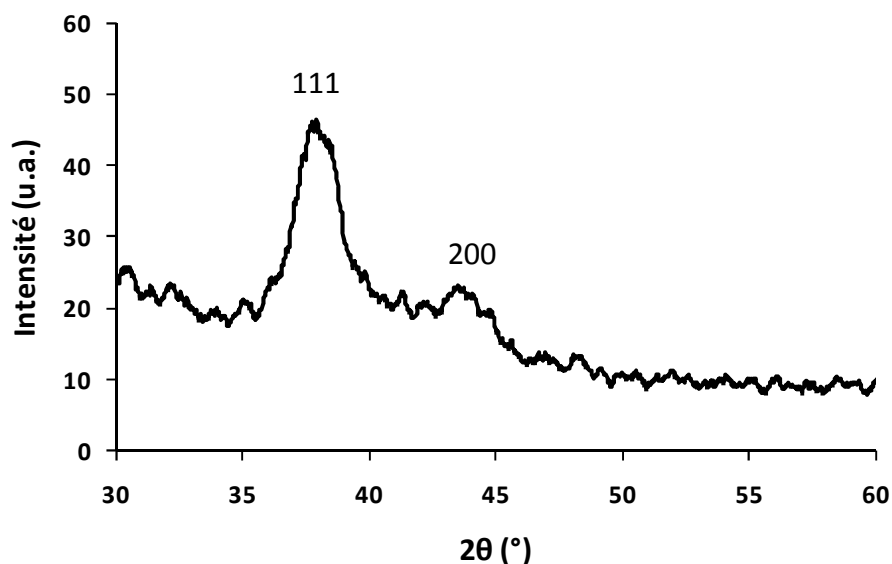
Les images MET de l'échantillon SBA-15@Ag-60 min donnent la même information que les figures MEB, mais confirment aussi la croissance des nanobâtonnets dans l'épaisseur du film. Les nanobâtonnets emprisonnés dans la mésostructure du film présentent une largeur variant entre 7,8 nm et 8,9 nm et une longueur variant entre 17 et 70 nm.

Les clichés de MET haute résolution montrent les franges du réseau cubique à face centrée de l'argent, et prouve que les nanobâtonnets sont des particules d'argents polycristallins (Figure 44). En effet, la distance de 0,24 nm correspond à la distance interréticulaire entre les plans (111) de l'argent. Des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (30-60°) ont été réalisées sur cet échantillon. Le diffractogramme confirme aussi la présence d'argent avec une structure cubique à face centrée CFC (Figure 45) : deux

pics attribués à la diffraction des plans (111) et (200) de l'argent sont observés aux angles  $2\theta = 38^\circ$  et  $44^\circ$  respectivement conformément à la littérature [161].



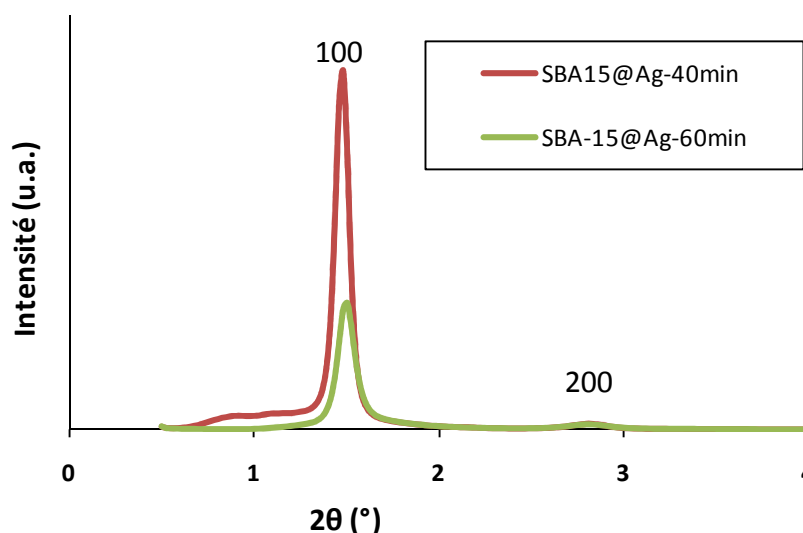
**Figure 44** Images MET de l'échantillon SBA-15@Ag-60 min: (a et b) coupe longitudinale, (c) haute résolution.



**Figure 45** Diffractogramme des rayons X de l'échantillon SBA-15@Ag-60 min aux grands angles.

La diffraction des rayons X aux petits angles des échantillons SBA-15@Ag-40min et SBA-15@Ag-60min après imprégnation dans la solution précurseur et décomposition

thermique est représentée figure 46. Deux pics attribués à la diffraction des plans (100) et (200) sont observées dans les deux cas et aux mêmes angles  $2\theta$ . Cette observation indique que le traitement thermique réalisé sur les films de SBA-15 et la croissance des nanoparticules d'argent ne modifie pas la structure et le degré d'ordre de la mésostructure : la structure hexagonale 2D est conservée.



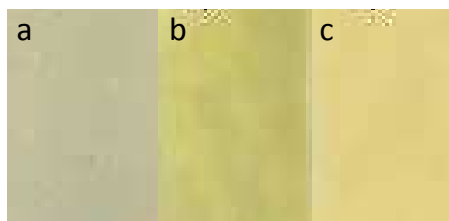
**Figure 46** Diffractogrammes des rayons X des films de silice mésoporeuses SBA-15@Ag-40min et SBA-15@Ag-60min.

On peut conclure à partir des résultats déjà présentés, que l'imprégnation des ions d'argent n'est pas terminée après 40 minutes. Une augmentation du temps d'imprégnation dans la solution précurseur de 40 minutes à 60 minutes augmente la quantité d'argent dans le film et favorise la formation d'un grand nombre de nanobâtonnets ayant une grande longueur. Pour un temps d'imprégnation de 90 min, la quantité d'argent formée augmente encore, favorisant la formation de nanoparticules d'argent hétérogènes. Par la suite, un temps d'imprégnation de 60 min sera utilisé puisqu'il permet d'obtenir des nanobâtonnets de taille homogène.

#### II.3.4. Effet du solvant

L'influence du solvant permettant la dissolution du sel d'argent et ensuite l'imprégnation des films a été étudiée. La solution d'argent a été préparée en présence d'éthanol/eau et de base, en présence d'éthanol/eau sans base ou en présence d'eau sans base. Les échantillons imprégnés pendant 60 min dans chacune de ces solutions de concentration en  $\text{AgNO}_3$  0,5 M sont nommées respectivement : SBA-15@Ag-60 min, SBA-15@Ag-EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  et SBA-15@Ag- $\text{H}_2\text{O}$ . Un traitement thermique a été opéré pour générer la croissance des nanoparticules par chauffage à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Après croissance

thermique, l'aspect visuel des films diffère selon la nature de la solution précurseur d'argent. Les différents échantillons prennent une coloration verte, jaune-verdâtre ou jaune (Figure 47).



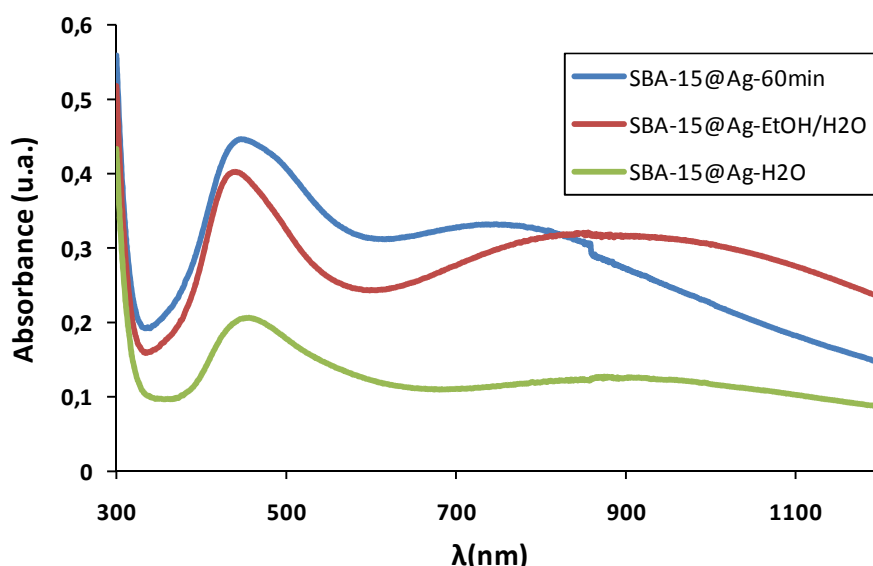
**Figure 47** Images des films minces contenant les nanoparticules d'argent: (a) SBA-15@Ag-60 min, (b) SBA-15@Ag- EtOH/H<sub>2</sub>O et (c) SBA-15@Ag-H<sub>2</sub>O.

Le spectre d'absorption UV-visible de ces échantillons est représenté en figure 48. Deux bandes d'absorption sont observées résultant de la formation de nanobâtonnets d'argent dans la matrice, et ceci indépendamment de la nature du solvant. Cependant, le niveau d'absorbance est moins élevé en l'absence de base qu'en présence de base. Cela s'explique par une meilleure adsorption de cations sur la silice à un pH plus élevé [217][218]. En utilisant une solution de nitrate d'argent, le pH est égal à 6, tandis qu'avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal, le pH est égal à 9,3. Ainsi, en présence de la solution de précurseur basique, les fonctions silanols de surface des SBA-15 sont chargées négativement. Dans ce cas, les interactions avec le complexe d'argent chargés positivement  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$  seront facilitées, comme l'illustre l'équation suivante:



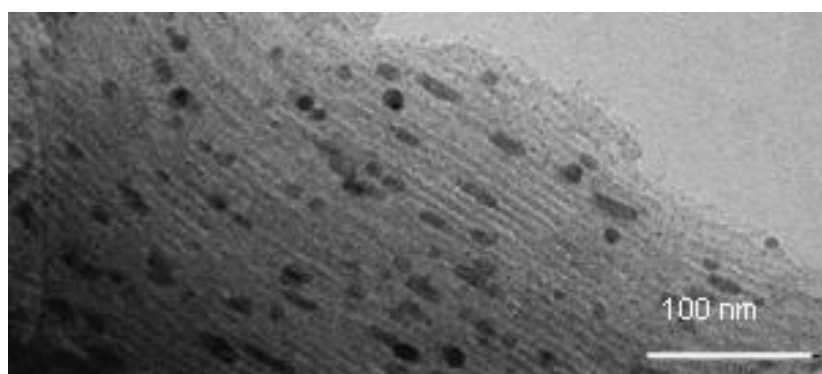
et la croissance des nanoparticules d'argent dans le film sera favorisée. Il est à noter que nous n'avons pas constaté la dissolution du film de silice, le pH de la solution ammoniacale n'étant pas fortement basique (pH = 9,3) et le temps d'imprégnation étant limitée (1 heure). Malgré le faible niveau d'absorbance des films imprégnés dans des solutions de précurseurs d'argent sans base, un déplacement vers le rouge de leur deuxième bande est observé, probablement du à une longueur moyenne des nanobâtonnets plus élevée que pour l'échantillon SBA-15@Ag-60 min. En outre, le niveau d'absorbance est considérablement augmenté en additionnant de l'éthanol à la solution d'eau. Cette observation est expliquée par la plus grande diffusion du sel d'argent dans les mésopores de la structure silicique due à la différence de densité entre les deux solvants [153]. Dans le cas de l'échantillon SBA-15@Ag-EtOH/H<sub>2</sub>O, on constate que la deuxième bande est plus large correspondant à une distribution de taille de longueurs de bâtonnets plus large donc moins intéressante dans le cadre de notre étude.





**Figure 48** Spectres UV visible des films : SBA-15@Ag-60 min, SBA-15@Ag-EtOH/H<sub>2</sub>O et SBA-15@Ag-H<sub>2</sub>O.

Suite à cette étude, la taille et la forme des nanoparticules sont caractérisées par microscopie électronique à transmission. Les images MET de l'échantillon SBA-15@Ag-H<sub>2</sub>O montrent clairement la présence de nanoparticules d'argent relativement sphériques de tailles comprises entre 7,6 nm et 8,6 nm. Quelques nanobâtonnets de longueurs comprises entre 12 nm et 30 nm semblent être aussi présents dans les pores. Cette observation confirme les résultats obtenus avec la spectroscopie UV-visible, et en particulier la faible absorbance observée à des grandes longueurs d'ondes. Ces résultats montrent que le solvant de la solution d'imprégnation joue un rôle important. L'absorbance des films étant liée à la quantité d'argent réduit, la solution d'argent ammoniacale dans l'éthanol/eau sera utilisée dans la suite de l'étude, car elle conduit à la formation de bâtonnets de taille plus homogène.

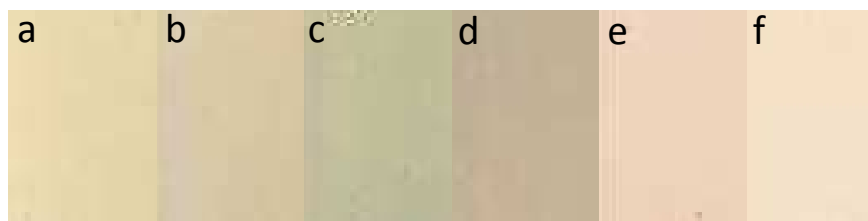


**Figure 49** Image MET de l'échantillon SBA-15@Ag-H<sub>2</sub>O.



### II.3.5. Effet de la température du traitement thermique

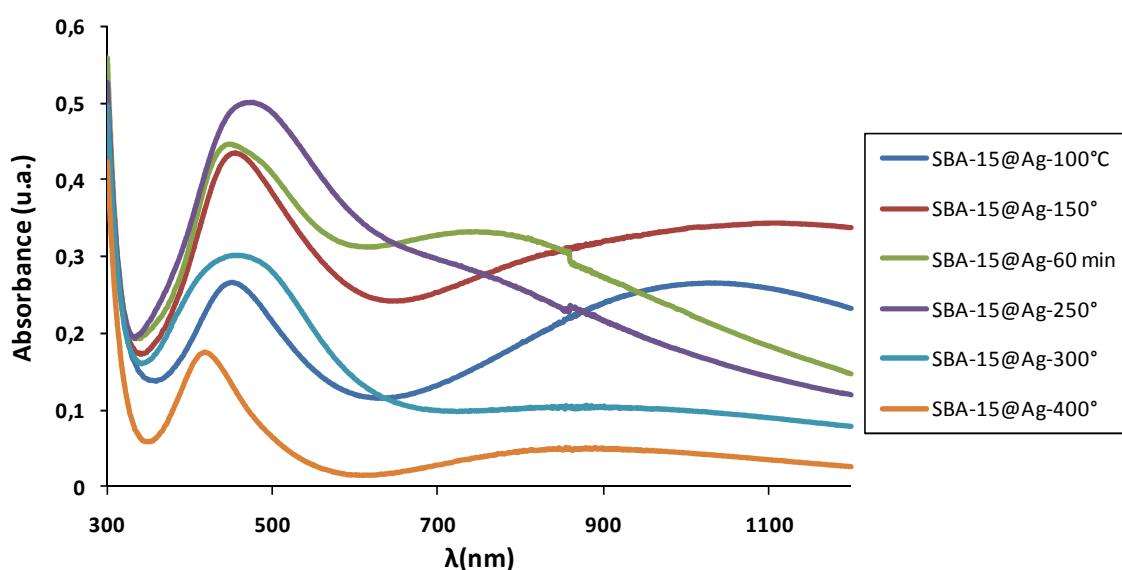
Afin de comprendre l'influence de la température de traitement sur la formation des nanoparticules d'argent, plusieurs échantillons ont été imprégnés par une solution d'argent ammoniacale en présence de solvant EtOH/H<sub>2</sub>O (v/v) de concentration 0,5 M en argent pendant 60 min. Après imprégnation, les recuits sont effectués sous air à des températures différentes: 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C et 400°C. Les échantillons réduits sont nommés respectivement: SBA-15@Ag-100°C, SBA-15@Ag-150°C, SBA-15@Ag-60 min, SBA-15@Ag-250°C, SBA-15@Ag-300°C et SBA-15@Ag-400°C. L'observation visuelle des échantillons nous permet de distinguer une différence de couleur entre les échantillons réduits à différentes températures. Selon la température, l'échantillon devient jaune, vert, brun ou rose pâle.



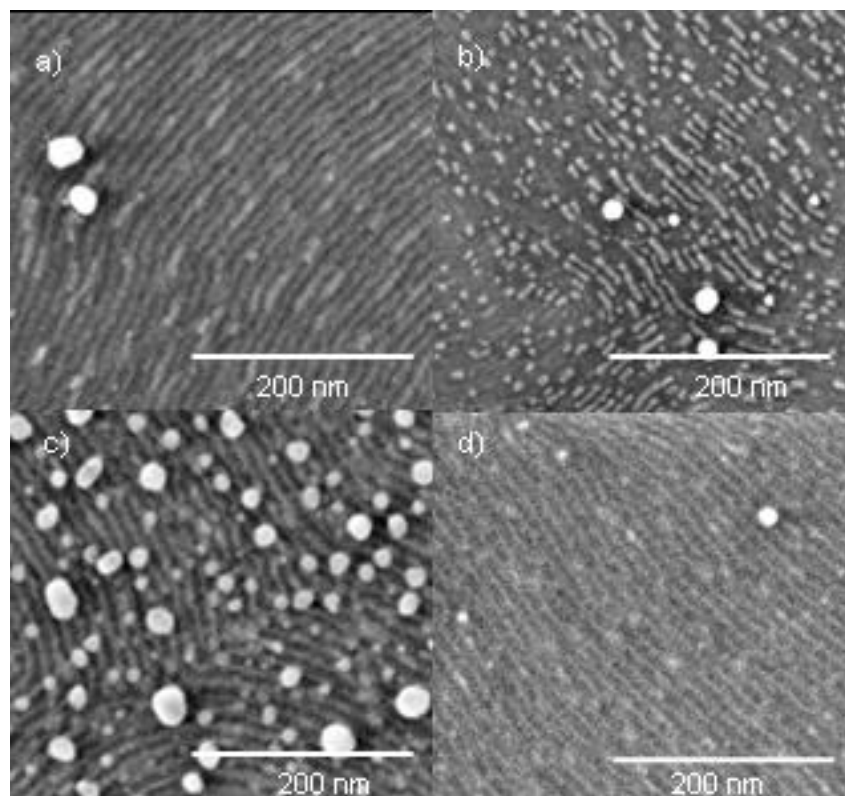
**Figure 50** Images des films minces contenant les nanoparticules d'argent: (a) SBA-15@Ag-100°C, (b) SBA-15@Ag-150°C, (c) SBA-15@Ag-60 min, (d) SBA-15@Ag-250°C, (e) SBA-15@Ag-300°C et (f) SBA-15@Ag-400°C.

Les spectres d'absorption UV-visible des différents échantillons sont présentés dans la figure 51. Les spectres montrent la croissance de nanobâtonnets d'argent à partir de 100°C. Lorsque la température de traitement augmente à 150°C et 200°C, nous pouvons observer une augmentation de l'absorbance. Ceci est en accord avec une augmentation de la densité des nanoparticules observée en MEB (Figure 52). A 250°C, un grand nombre de particules de section circulaire et ayant un diamètre compris entre 5,4 nm et 30,5 nm apparaissent à la surface du film au détriment des nanobâtonnets qui deviennent presque absents. Cette transformation provoque une diminution de l'absorbance de la deuxième bande sur le spectre UV-visible et une augmentation de l'absorbance de la première bande grâce à l'augmentation du nombre des particules sphériques. A 300°C, le niveau d'absorbance à la résonance est moins élevé qu'à 150°C, avec disparition de la deuxième bande. L'image MEB montre la présence de petites particules difficilement distinguables. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'à cette température, la plupart des particules qui se sont formées au cours du traitement thermique en augmentant la température de réduction sont réoxydées, provoquant ainsi une diminution de leurs tailles et leurs nombres. En effet, l'oxydation est de plus en plus

importante à 400°C se traduisant par un niveau d'absorbance minimal. Les images MEB montrent également que la mésosstructure est conservée quelle que soit la température du traitement. Après 250°C, la diminution du niveau d'absorbance du spectre UV-vis, la couleur pale des films, et les images MEB montrent une disparition des nanoparticules d'argent due à la température comme expliqué par Seal et al [219]. Les colloïdes d'argent se sont oxydés avec le traitement thermique, et éventuellement ont diffusé loin de la surface [219] et vers le substrat de verre [149].



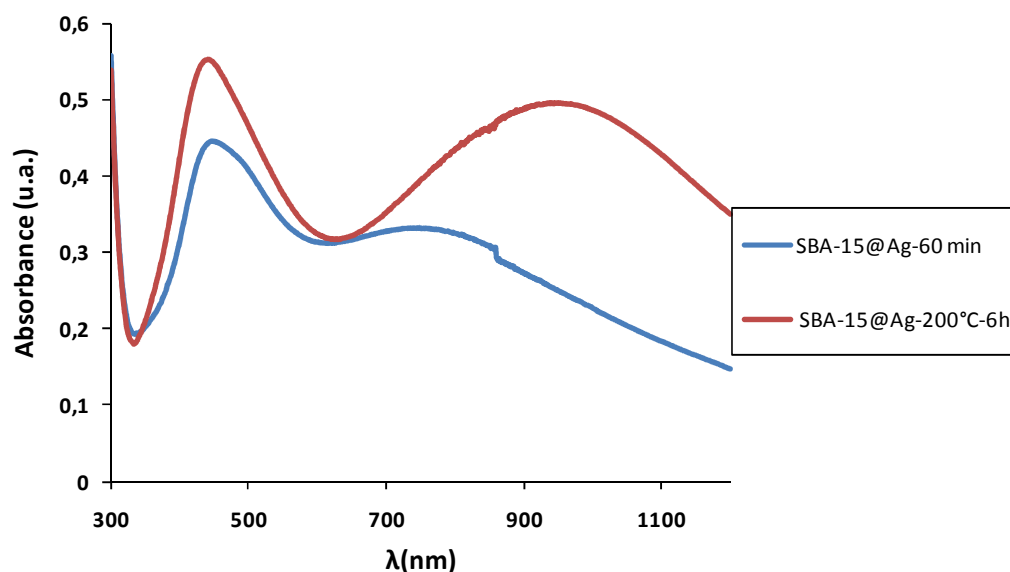
**Figure 51** Spectres UV visible des films : SBA-15@Ag-100°C, SBA-15@Ag-150°C, SBA-15@Ag-60 min, SBA-15@Ag-250°C, SBA-15@Ag-300°C et SBA-15@Ag-400°C.



**Figure 52** Images MEB des échantillons : (a) SBA-15@Ag-100°C, (b) SBA-15@Ag-150°C, (c) SBA-15@Ag-250°C, et (d) SBA-15@Ag-300°C.

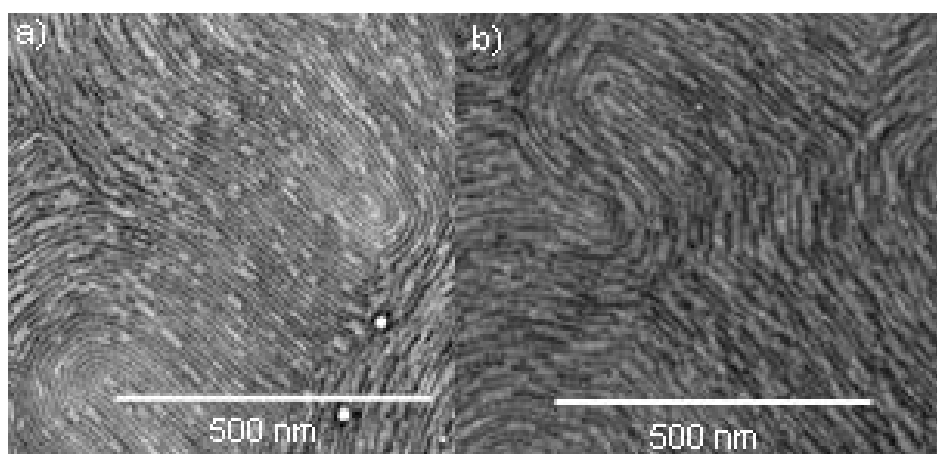
### II.3.6. Cinétique de croissance à température fixe

Après avoir étudié la réponse optique des films de SBA-15/Ag en fonction de la température du traitement thermique, il est nécessaire d'étudier l'influence du temps de traitement sur la croissance des nanoparticules. Pour cette raison, des échantillons SBA-15 imprégnés pendant 60 min dans une solution ammoniacale d'argent (de concentration 0,5M) en solvant EtOH/H<sub>2</sub>O (v/v) ont été chauffés à 200°C pendant 2 h ou 6 h. La figure 53 montre l'influence du temps de décomposition thermique pour les échantillons SBA-15@Ag-60 min et SBA-15@Ag-200°C-6h traités respectivement pendant 2 h et 6 h. Le spectre d'absorption de ces échantillons montre que le niveau d'absorbance à la résonance est plus élevé après un long traitement thermique. En revanche, la longueur d'onde à la résonance de la deuxième bande est décalée vers le rouge. Cette observation indique que l'augmentation du temps du traitement thermique favorise la formation des nanobâtonnets qui deviennent plus abondants et plus allongés.



**Figure 53** Spectres UV visible des films : SBA-15@Ag-60 min, SBA-15@Ag-200°C-6h.

Comme le confirme les images MEB de la surface du film, les caractéristiques spectrales de ces échantillons sont liées à la formation de nanobâtonnets qui sont plus allongés (longueur allant jusqu'à 110 nm) et abondants après 6 h de décomposition thermique. Il semble que l'augmentation de la durée du traitement thermique favorise la fusion des bâtonnets existant conduisant à des longueurs plus importantes. Mais contrairement à l'augmentation de la température, la durée du traitement thermique ne provoque pas la formation de particules sphériques à la surface du film mince.



**Figure 54** Images MEB des films : SBA-15@Ag-60 min, SBA-15@Ag-200°C-6h.

En résumé, les meilleures conditions pour former des nanobâtonnets abondants et allongés sont l'utilisation d'une solution d'impregnation en présence de base et de solvant éthanol/eau (1 : 1 v/v), suivi d'un traitement thermique à 200°C pendant 6 heures.

### II.3.7. Simulations numériques

La présence de trois bandes distinctes SPR dans le spectre UV-visible des nanobâtonnets d'argent peut être interprétée en utilisant la théorie de Gans [220]. Cette théorie est utilisée pour calculer la section efficace d'extinction moyenne dans le cas de petites nanoparticules ellipsoïdales. Dans notre cas, les nanobâtonnets peuvent avoir un rapport d'aspect plus élevé lorsque leurs longueurs augmentent, mais cette théorie donne une bonne description qualitative de l'évolution spectrale en fonction de la longueur de nanobâtonnets et permet ainsi de valider les conclusions tirées précédemment des résultats expérimentaux.

Selon la théorie de Gans, la section efficace d'extinction d'une nanoparticule  $\sigma_{ext}$  est exprimée comme fonction de la longueur d'onde incidente  $\lambda$ , et des fonctions diélectriques de la nanoparticule métallique  $\epsilon_m$  [221] et de la matrice hôte  $\epsilon$ . Elle est donnée par l'équation (12):

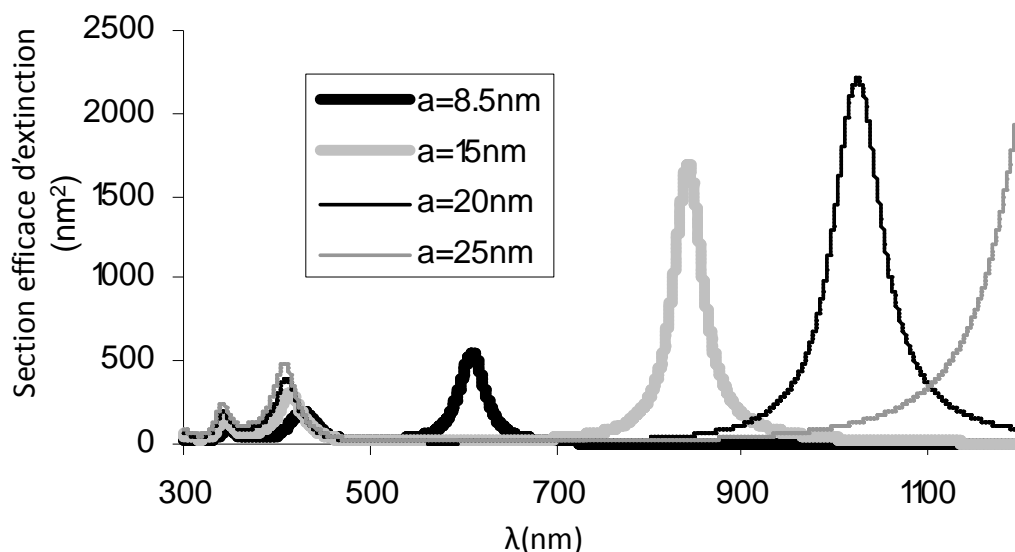
$$\sigma_{ext,i} = \frac{8\pi^2 abc}{3\lambda} \frac{\text{Im}(\epsilon_m) \cdot \epsilon}{\left[ \epsilon(1 - L_i) + L_i \text{Re}(\epsilon_m) \right]^2 + \left[ L_i \text{Im}(\epsilon_m) \right]^2} \quad i = x, y, z \quad (12)$$

quand la particule est excitée par un champ électrique parallèle à x, y ou z respectivement. Dans le cas des petites nanoparticules, la section efficace d'extinction est égale à la section efficace d'absorption. Le coefficient géométrique  $L_i$  calculé suivant chaque direction  $i$  dépend seulement des paramètres a, b, c de l'ellipsoïde et est donné par l'équation (13):

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(s_i^2 + q) \left[ (q + a^2)(q + b^2)(q + c^2) \right]^{1/2}} \quad (13)$$

où  $s_i = a, b$  ou  $c$  suivant l'orientation du champ électrique. Nous avons réalisés des simulations numériques pour des résultats théoriques des variations spectrales de la section efficace d'extinction des nanoparticules ellipsoïdales à l'aide de cette théorie. Afin de tenir compte du fait que les trois axes des nanobâtonnets peuvent être excités par le champ incident TM appliqué sur un échantillon sous incidence oblique, nous avons estimé la section efficace d'extinction en calculant la somme  $\sigma_{ext,x} + \sigma_{ext,y} + \sigma_{ext,z}$  (Figure 55). Cette figure montre la variation de la section efficace d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour quatre longueurs différentes  $2a$  ( $a = 8,5 \text{ nm}, 15 \text{ nm}, 20 \text{ nm}$  et  $25 \text{ nm}$ ). Ces simulations numériques montrent que la troisième bande SPR localisée autour de  $900 \text{ nm}$  se décale vers les grandes longueurs d'ondes (région rouge) lorsque la longueur des nanobâtonnets augmente. En

revanche, les deux autres bandes localisées dans la région bleue autour de 450 nm et 350 nm se décalent légèrement vers les courtes longueurs d'onde.

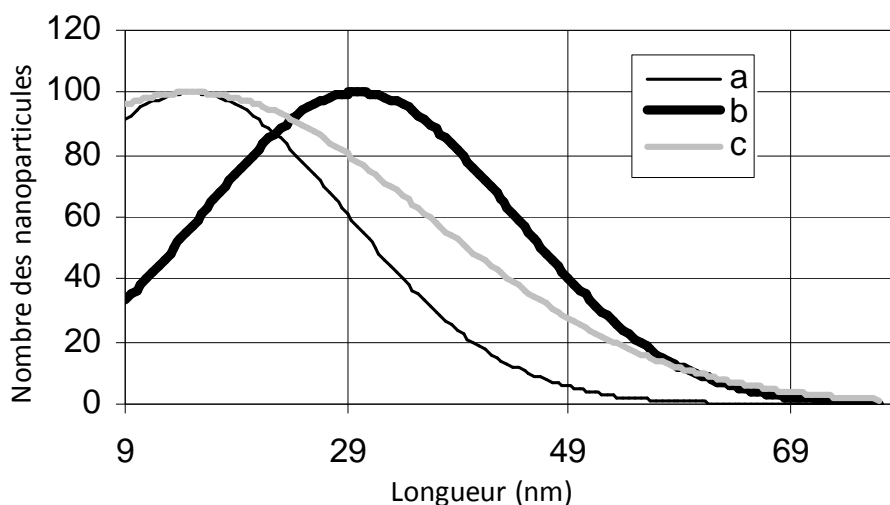


**Figure 55** Simulations numériques des variations spectrales de la section efficace d'extinction des nanoparticules ellipsoïdales pour une nanoparticule unique de différentes longueurs  $2a$ .

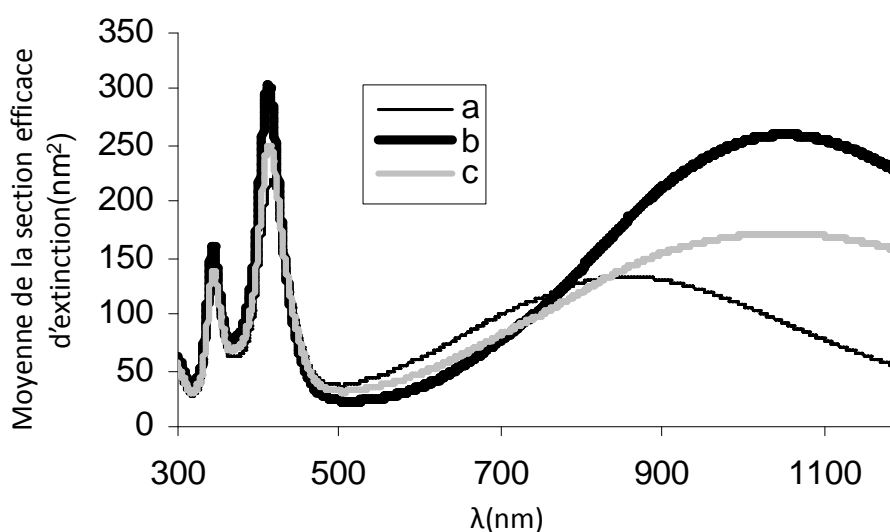
Afin de mieux comprendre les spectres expérimentaux, nous avons calculé la moyenne pondérée des spectres obtenus en supposant une distribution gaussienne de longueur pour les particules (Figure 56). Trois distributions gaussiennes de la taille des NPs sont supposées: (a) centrée à 15 nm avec une largeur à mi-hauteur du pic de l'ordre de 20 nm, (b) centrée à 30 nm avec une largeur à mi-hauteur du pic = 20 nm et (c) centrée à 15 nm avec une largeur à mi-hauteur du pic = 30 nm. La figure 57 montre le spectre moyen pur calculé pour chaque histogramme de longueurs de particules de la figure 56. La mi-largeur et la mi-épaisseur des particules sont fixées 4,5 nm et 2,5 nm respectivement. Ces spectres montrent une large troisième bande SPR dont l'amplitude est fortement atténuée par rapport à celle des deux premières bandes, dont la forme ne change pas beaucoup avec la moyenne pondérée. Pour une même longueur des bâtonnets, la troisième bande est décalée vers le rouge lorsque la distribution gaussienne est plus large. Lorsque la longueur des bâtonnets augmente, on a un décalage vers le rouge.

On peut noter que les deux premières bandes SPR sont plus étroites que les données expérimentales. Les bandes expérimentales sont plus larges que les spectres théoriques, probablement due à une légère dispersion de la largeur et l'épaisseur des nanobâtonnets. Même si la théorie Gans théoriquement ne convient pas pour un ellipsoïde allongé, les spectres calculés sont en bon accord avec les données expérimentales. Ces simulations

confirment la croissance de nanobâtonnets aplatis de différentes longueurs dans le film mésostructuré.



**Figure 56** Histogramme gaussien théorique utilisé pour calculer les spectres théoriques montrés dans la figure 57.



**Figure 57** Spectre théorique calculé de l'ensemble de nanoparticules de différentes longueurs (2a) et d'épaisseur et largeur fixe.

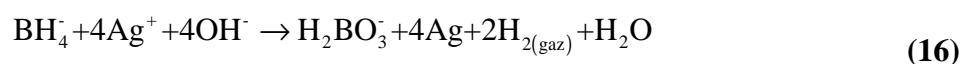
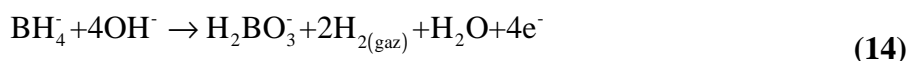
## II.4. Croissance chimique des nanoparticules d'argent

### II.4.1. Principe général

La croissance chimique consiste à plonger un film de silice mésostructuré imprégné par le sel d'argent dans une solution aqueuse de borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  (0,05 M). Ce dernier est un réducteur fort souvent utilisé lors de la synthèse de nanoparticules métalliques

[161][163]. Après trempage dans la solution réductrice, les films sont rincés à l'eau distillée et sont séchés à l'air ambiant. Ce procédé a l'avantage d'être simple et rapide à mettre en œuvre.

Les ions hydrures, lors de leur oxydation, vont libérer des électrons permettant la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ .

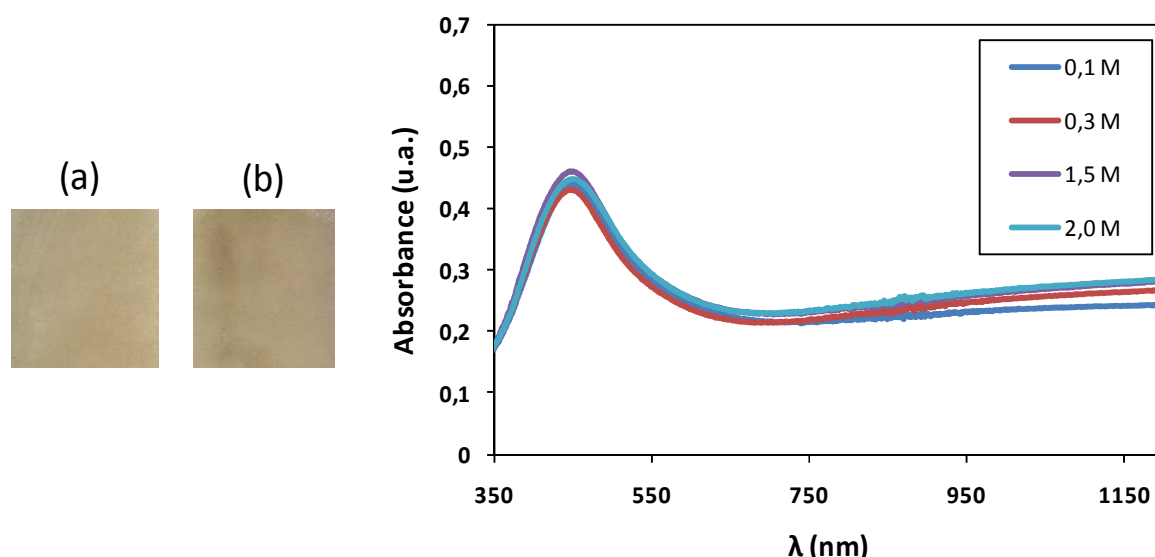


Il a été déjà démontré que la croissance des nanoparticules est très rapide puisque 1 min suffit pour atteindre un bon niveau d'absorbance [176]. Cependant, la couche se détache si le trempage dure plus longtemps car la basicité de la solution de  $\text{NaBH}_4$  peut dissoudre la silice. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler avec un temps de trempage de 1 min.

#### II.4.2. Influence de la concentration du précurseur d'argent

Pour étudier l'influence de la concentration du sel d'argent sur la croissance des nanoparticules d'argent, des films de silice SBA-15 sont imprégnés par une solution de nitrate d'argent ammoniacale de concentrations variantes de 0,1 M à 2 M pendant 1 h, la solution étant préparée dans un mélange éthanol-eau (v/v). Après réduction chimique par trempage des films dans la solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$  à 0,05M, les films mésostructurés deviennent de coloration brune verdâtre quelle que soit la concentration du sel d'argent (Figure 58). Cette coloration est attribuée à la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. La solution de  $\text{NaBH}_4$  permet de réduire très rapidement les ions d'argent. Les atomes formés s'agglomèrent alors pour former les nanoparticules. Les analyses en spectroscopie UV-visible ont prouvé la formation des nanoparticules d'argent : les spectres d'absorption présentent une bande SPR dans le visible et le début d'une autre bande dans l'IR dont l'amplitude est proportionnelle avec la concentration de la solution précurseur d'argent. La position de la bande SPR est quasiment indépendante de la concentration du sel d'argent [163].



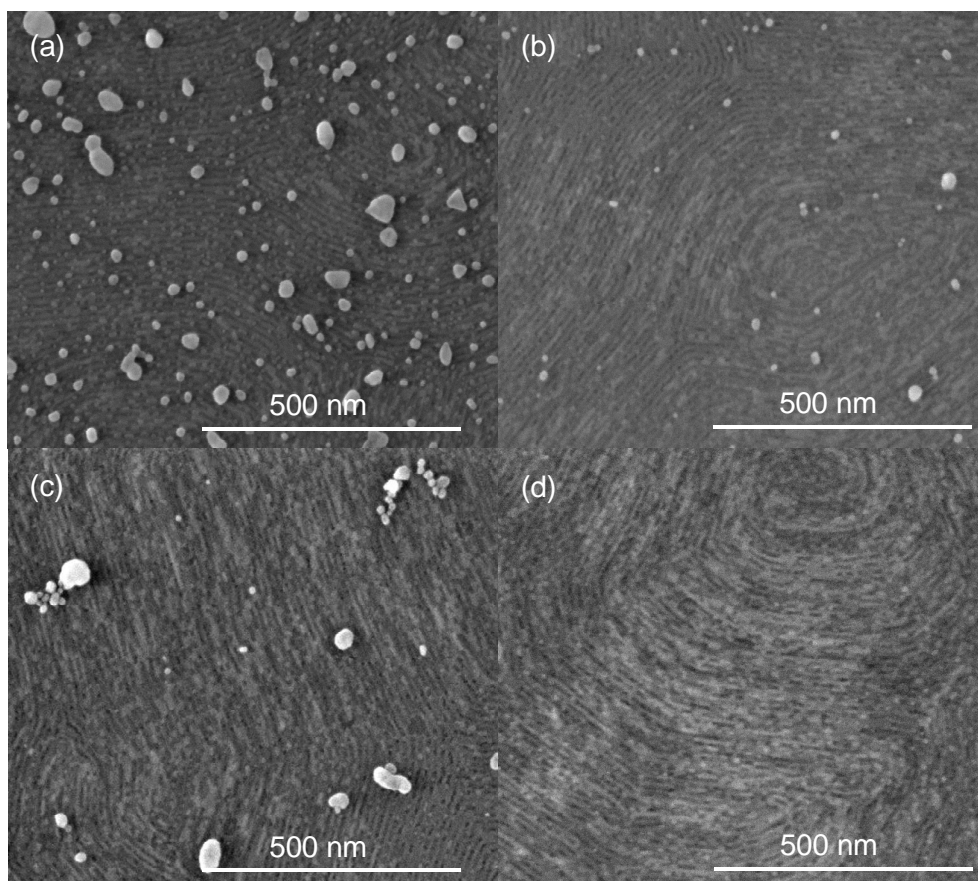


**Figure 58** Photographies des échantillons imprégnés dans une solution de sel d'argent de concentrations (a) 0,3M ou (b) 2M (Gauche), Evolution des spectres des films contenant des nanoparticules d'argent en fonction de la concentration de la solution précurseur (Droite).

Par ailleurs, la caractérisation par MEB réalisée grâce à un microscope FEI NovananoSEM microscope (MEB-FEG) opérant à 10-15 Kv montre une importante différence de l'état de surface entre les différents échantillons (Figure 59). Après traitement chimique, quelques gros agrégats sont présents à la surface du film contenant du sel d'argent (0,1 M). Cette présence est accompagnée de la croissance de petites nanoparticules de diamètre compris entre 5 et 8 nm répartis d'une façon homogène dans les pores du film. Pour une concentration plus élevée en sel d'argent, les gros agglomérats deviennent moins abondants et finissent par disparaître pour une concentration de 2 M. Des nanobâtonnets de longueurs comprises entre 20 et 75 nm apparaissent pour une concentration de 0,3 M. Le nombre et la longueur des nanobâtonnets augmentent avec la concentration du sel d'argent pour atteindre 300 nm pour une concentration de 2 M. Plus la concentration en sel d'argent est élevée, plus le nombre de nanoparticules générées pendant la réduction sera important, plus la densité des nanoparticules est importante, et plus les pores sont remplis. La quantité d'argent ionique conditionne donc directement la concentration en nanoparticules formées. La présence des nanobâtonnets n'est pas traduite par la présence d'une deuxième bande SPR sur le spectre UV-vis, néanmoins on observe le début d'une deuxième bande dans l'IR. Cette observation spectrale est attribuée à la longueur des bâtonnets, qui dans ce cas est plus grande par rapport aux bâtonnets issus du traitement thermique, et par conséquent la deuxième bande est décalée dans l'infrarouge. Donc, l'augmentation de la concentration du sel d'argent favorise la croissance des nanobâtonnets dans les canaux de la silice SBA-15 par traitement chimique. Cette dépendance linéaire a déjà été observée par Bois et al. [163]. Néanmoins,

nous n'avons pas atteint une concentration qui permet un dégagement important d'hydrogène et donc provoque une diminution de l'absorbance.

A contrario d'un réducteur doux tel le formaldéhyde libérant lentement des électrons,  $\text{NaBH}_4$  conduit très rapidement à des nanoparticules de petites tailles. Une concentration plus importante en argent ammoniacal permet la fusion progressive des petites nanoparticules et donc la formation de bâtonnets.



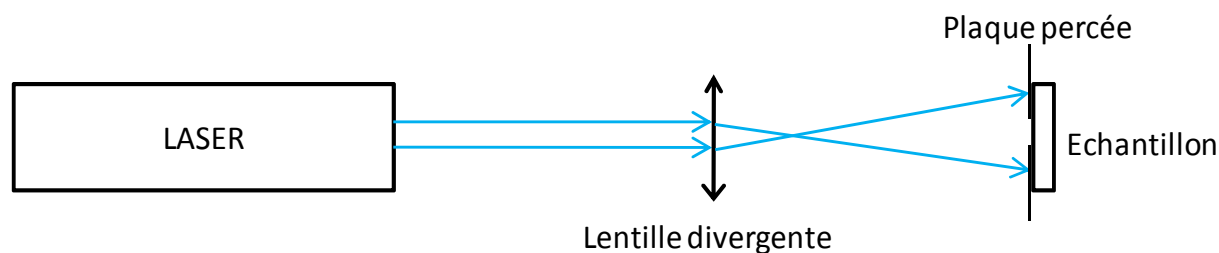
**Figure 59** Images MEB des échantillons imprégnés dans une solution de sel d'argent de concentrations (a) 0,1M, (b) 0,3M, (c) 1,5M et (d) 2M.

## II.5. Croissance optique des nanoparticules d'argent

### II.5.1. Principe général

Parmi les différents procédés de croissance des nanoparticules, la croissance optique semble être le procédé le plus abouti pour élaborer des fonctions optiques complexes, grâce à sa simplicité de mise en œuvre. De ce fait, nous allons étudier les mécanismes de croissance sous faisceau laser, de nanoparticules d'argent dans la matrice de silice SBA-15. Les échantillons contenant le sel métallique sont exposés à un faisceau lumineux élargi grâce à

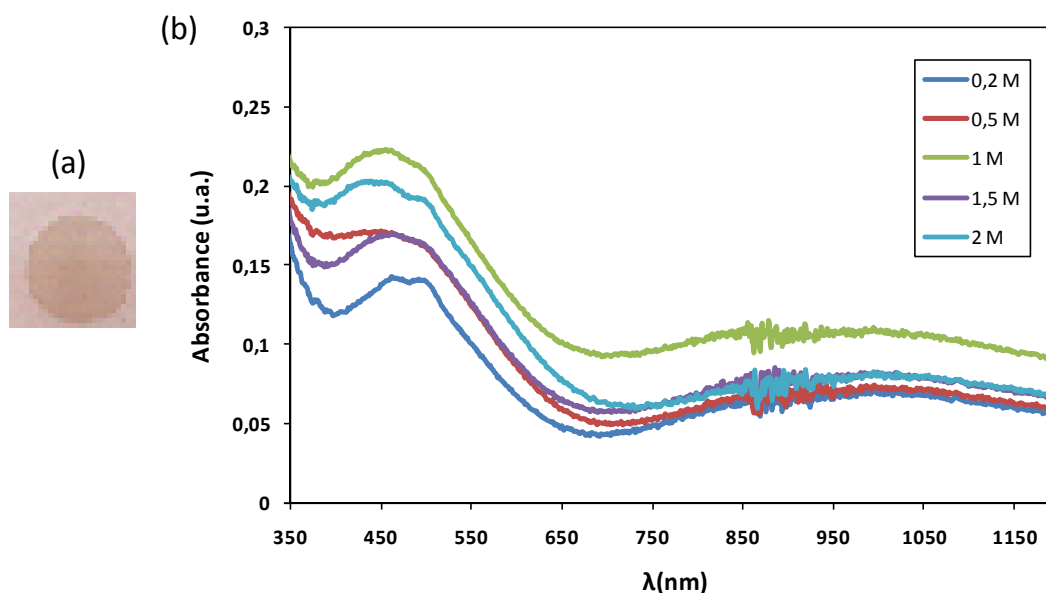
une lentille divergente. Les nanoparticules croissent alors par photoréduction du précurseur métallique sur une zone circulaire de l'échantillon placée derrière la plaque percée d'un trou de 3 mm de diamètre. La photoréduction du sel d'argent est réalisée sous un faisceau laser Argon doublé à 244 nm qui fonctionne en régime continu, et toutes les insolations présentées ici sont statiques.



**Figure 60** Schéma du montage de la photoréduction du sel d'argent.

### II.5.2. Influence de la concentration du précurseur d'argent

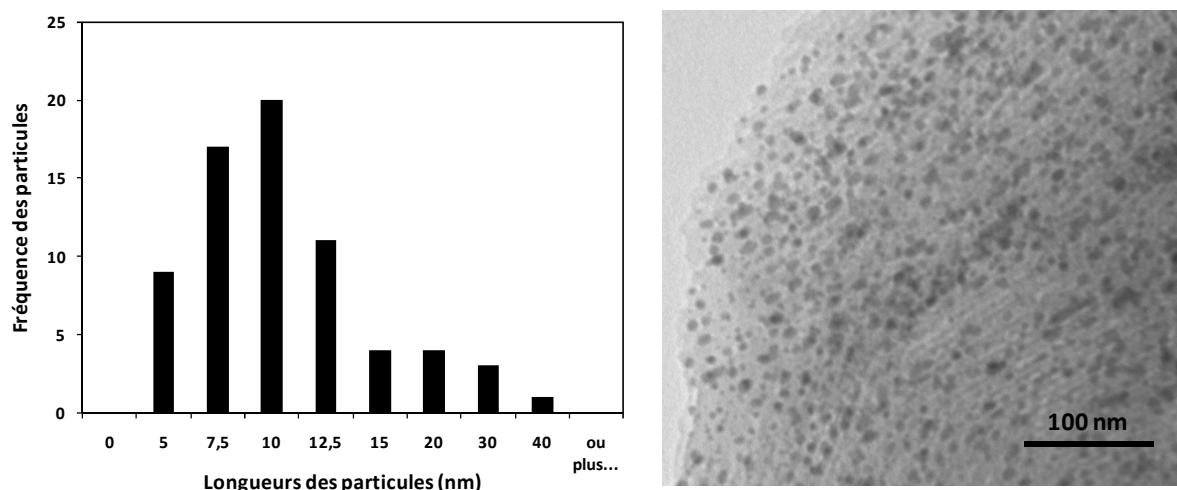
Comme pour l'étude de la réduction thermique et chimique, plusieurs solutions de nitrate d'argent ammoniacales de concentrations variant de 0,2 M à 2 M sont préparées. Des films mésostructurés sont imprégnés par ces solutions puis exposés à un faisceau laser à 244 nm d'intensité  $0,636 \text{ mW/cm}^2$  pendant 30 min. Il faut noter qu'aucun photocatalyseur n'est ajouté lors de la réduction, et le film est vidé complètement du copolymère. Ce dernier est connu pour catalyser la réduction des ions d'argent. Après réduction optique, les films prennent une coloration brune témoin de la réduction des ions argent (Figure 61-a). Les spectres d'absorbance de chaque film insolé à  $0,636 \text{ mW/cm}^2$  sont superposés sur la figure 61-b.



**Figure 61** (a) Photographies d'un échantillon traité optiquement (b) Evolution des spectres des films contenant des nanoparticules d'argent en fonction de la concentration de la solution précurseur.

Une bande d'absorption relativement large centrée autour de 453 nm apparaît, après insolation, dans le spectre d'absorption UV-visible. Cette bande est responsable de la coloration brune des échantillons. L'intensité de la bande d'absorption est dépendante de la concentration du sel d'argent. Pour une concentration de 1 M, le niveau d'absorbance à la résonance est maximal de 0,21. Cependant, le niveau d'absorbance le plus bas est obtenu avec la plus faible concentration (0,2 M). Une deuxième bande ayant un très faible niveau d'absorbance est aussi observée dans le spectre vers 950 nm, témoin de la présence de nanobâtonnets. Comme dans le cas du traitement thermique, une augmentation de la concentration pourrait favoriser la quantité de l'argent entrant, qui pourrait repousser l'argent déjà présent dans les pores. Toutefois, il y a un équilibre entre la quantité d'argent entrante et la quantité d'argent qui sortent. Dans ce cas, la concentration de 1 M permet d'obtenir la plus grande quantité de nanoparticules d'argent.

Les images TEM (Figure 62) du film de silice imprégné dans une solution d'argent à 0,5 M mettent clairement en évidence la présence de nanoparticules sphériques de diamètre compris entre 4,5 et 8,9 nm. Elles possèdent quasiment le même diamètre que les pores. Les pores jouent encore le rôle de moule pour la croissance des nanoparticules. Ceci explique en partie l'indépendance de la longueur d'onde à la résonance vis-à-vis de la concentration initiale en sel d'argent. Il existe aussi des particules ellipsoïdales et bâtonnets de longueurs majoritairement compris entre 12 et 35 nm.

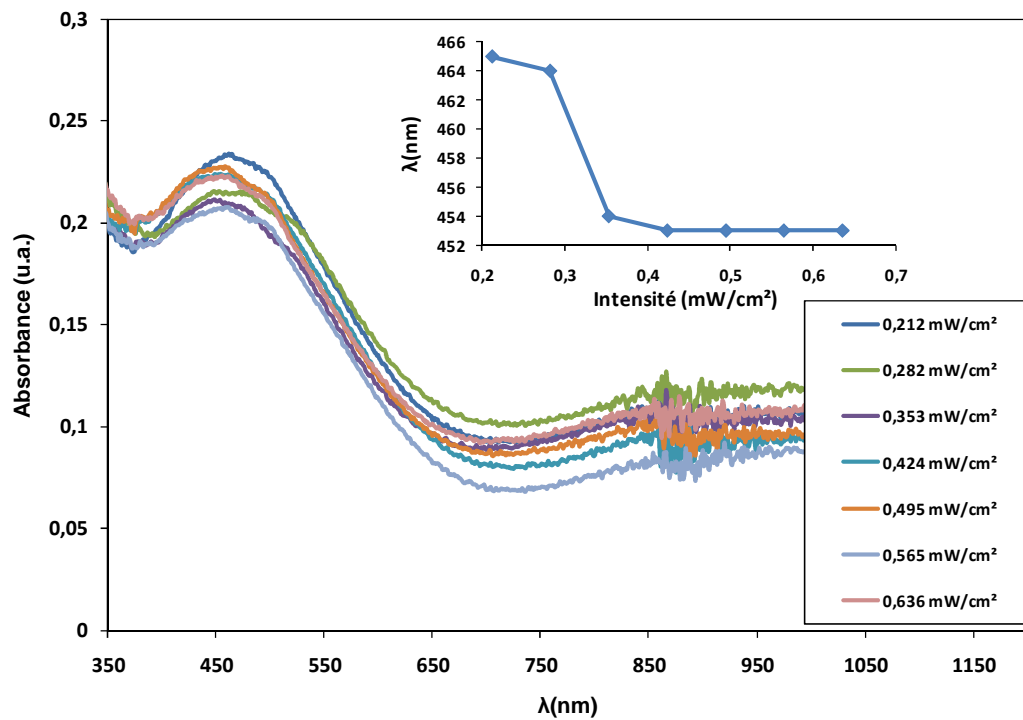


**Figure 62** Image MET d'un échantillon SBA-15 imprégné dans une solution de sel d'argent (0,5M) et réduit optiquement.

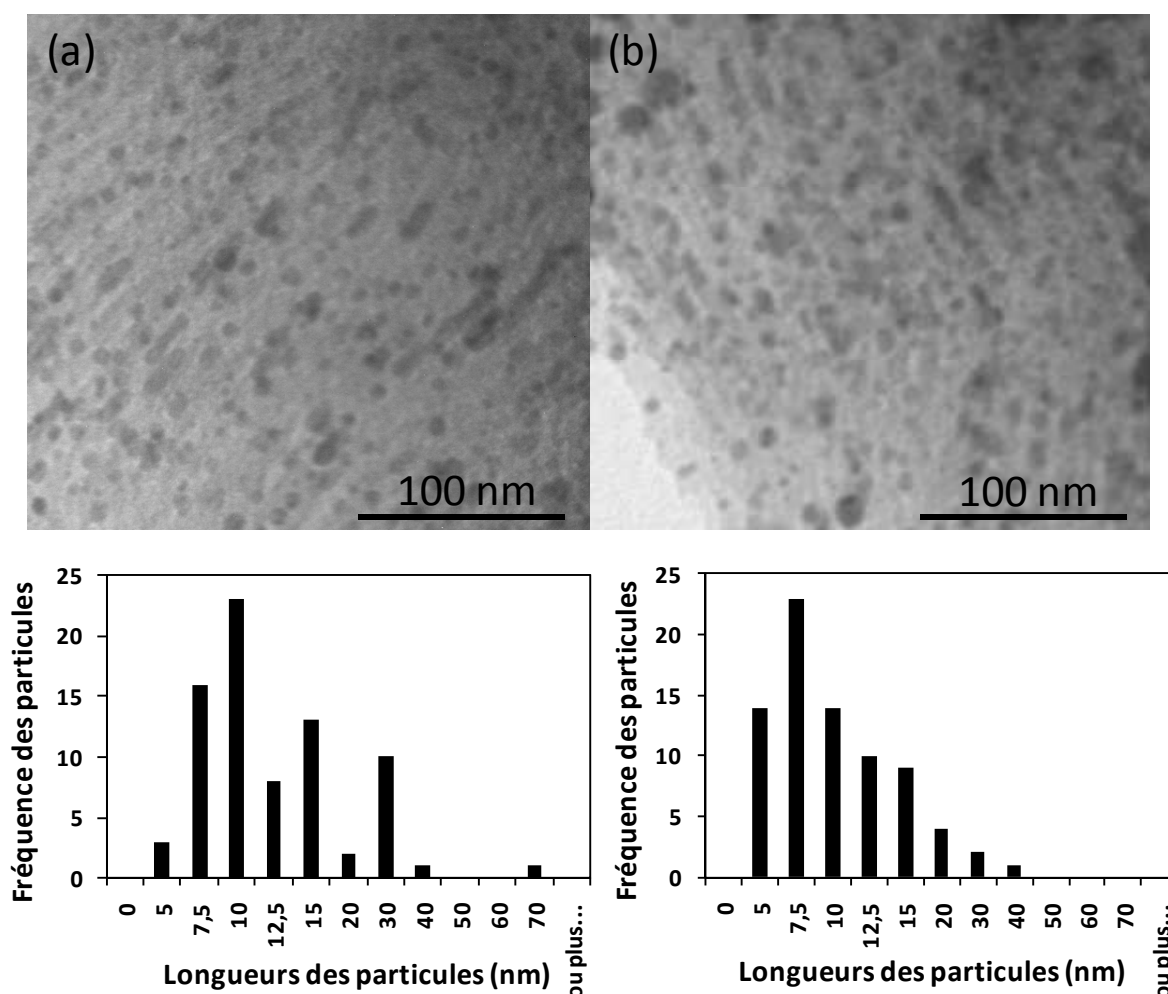
### II.5.3. Effet de la puissance du faisceau laser

Pour étudier l'influence de l'intensité lumineuse du faisceau laser sur la croissance des nanoparticules d'argent, nous avons fixé la concentration d'argent ammoniacal à 1 M puisqu'elle permet d'avoir l'absorbance la plus élevée. L'intensité lumineuse utilisée varie entre 0,212 et 0,636 mW/cm<sup>2</sup>. Le temps d'exposition est de 30 minutes. La figure 63 représente les spectres d'absorption UV-visible des différents échantillons. Nous observons un léger décalage de 10 nm vers les petites longueurs d'onde lorsque l'intensité utilisée augmente de 0,282 à 0,353 mW/cm<sup>2</sup>. Ainsi, nous avons une croissance de plus petites nanoparticules pour des intensités lumineuses plus grandes. Ce phénomène peut être attribué au fait qu'à une forte intensité, les ions sont très rapidement réduits et la nucléation est favorisée au détriment de la diffusion. Dans ces conditions, les atomes rencontrent rapidement des germes d'argent, les empêchant de diffuser sur de grandes distances et les particules ainsi formées sont relativement petites. D'autre part, l'utilisation d'une faible intensité lumineuse favorise la migration de l'argent et donc la croissance des nanoparticules. Les nanoparticules formées seront alors plus grosses mais en plus faible concentration [222]. Les images MET des échantillons insolés à 0,282 mW/cm<sup>2</sup> et 0,353 mW/cm<sup>2</sup> montrent la photocroissance de nanoparticules sphériques et de nanobâtonnets dans les deux cas. Le diamètre des particules sphériques est majoritairement compris entre 4,5 et 8,9 nm et la longueur des ellipsoïdes et bâtonnets est comprise entre 12 et 80 nm. La distribution de la longueur des particules pour les deux valeurs de puissance est montrée sur la figure 64. On remarque que pour une faible

puissance, il y a formation de plus grosses particules. Cette observation pourrait valider l'hypothèse déjà donnée.



**Figure 63** Spectres UV- visible des échantillons SBA-15/Ag réduits optiquement avec une intensité lumineuse variant de 0,282 à 0,353  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Variation de la longueur d'onde à la résonance avec l'intensité lumineuse.



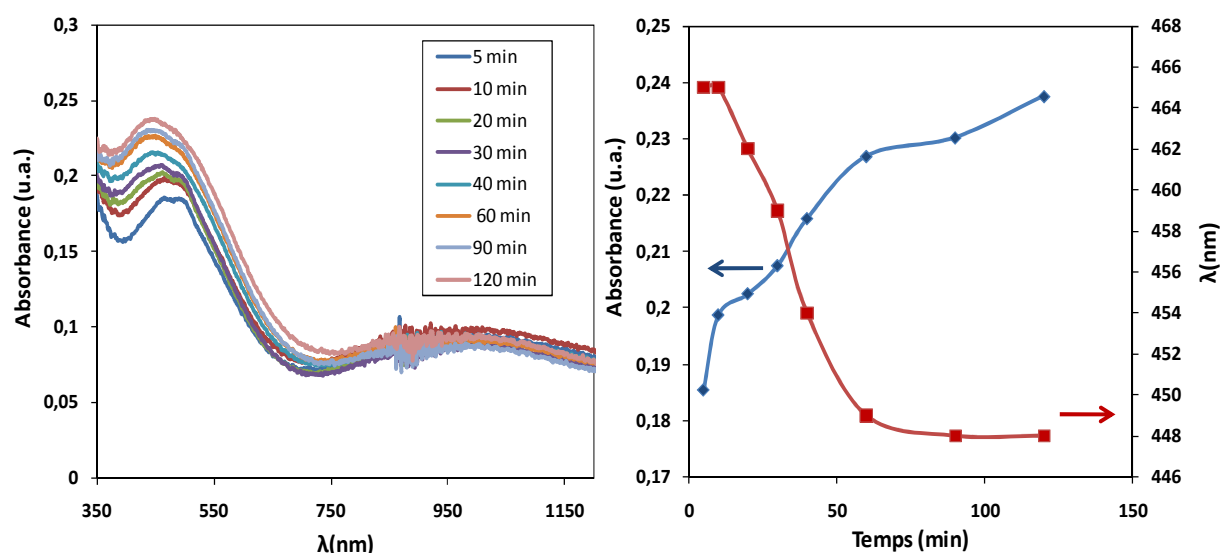
**Figure 64** Images MET des échantillons SBA-15/Ag réduits optiquement avec une intensité lumineuse de (a) 0,282 et (b) 0,353 mW/cm<sup>2</sup>.

#### II.5.4. Cinétique de croissance à intensité lumineuse fixe

L'évolution de la réponse optique en fonction du temps d'insolation est présentée sur la figure 66. Dans ce cas, l'étude de la croissance des nanoparticules d'argent est réalisée en maintenant constante l'intensité lumineuse du faisceau laser (0,565 mW/cm<sup>2</sup>) et en faisant varier le temps d'exposition à l'insolation entre 5 et 120 minutes. Les spectres d'absorption enregistrés sur le film SBA-15 insolé sous atmosphère ambiante montrent une augmentation rapide du niveau d'absorbance proportionnelle au temps d'insolation. Cette augmentation ralentit après 40 minutes d'insolation. La variation du niveau d'absorbance s'accompagne d'une diminution de la longueur d'onde à la résonance. La bande SPR initialement localisée à 465 nm se décale vers le bleu d'environ 17 nm après 60 minutes d'insolation, pour se stabiliser à 448 nm. Cette observation indique que le sel d'argent est consommé au fur et à mesure que le temps d'insolation augmente, et qu'une fois la quasi-totalité de l'argent est réduit, les particules formées restent stables sous illumination, le reste des ions d'argent

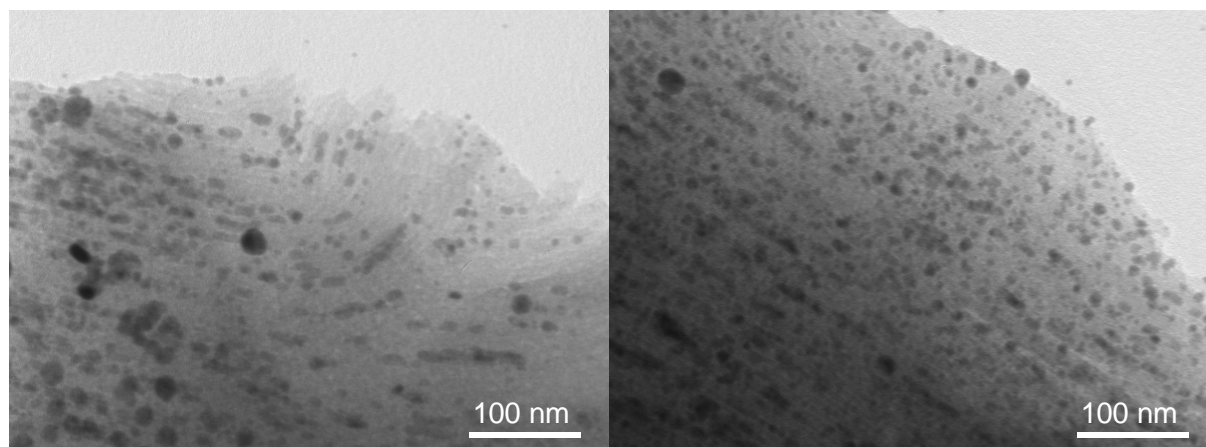
continuant à se réduire. Le décalage vers le bleu de la longueur d'onde à la résonance au début de l'insolation est un phénomène rarement observé. D'après la littérature, et en dehors des paramètres habituels comme la réduction de la taille des nanoparticules et la variation de l'indice du milieu hôte, seul le spill-out conduit à un décalage vers le bleu lorsque la taille des particules augmente.

Les images MET enregistrées sur le film insolé pendant 2 heures montrent une forte densité d'ellipsoïdes et nanobâtonnets de longueurs comprises entre 12 et 80 nm. Certaines nanoparticules sphériques de diamètres 4,5 nm et 8,9 nm sont aussi présentes. Par ailleurs, il y a formation de particules sphériques et nanobâtonnets de même dimension pour un temps d'insolation de 10 min mais avec une plus faible densité. Ce résultat confirme que la croissance des nanoparticules est favorisée pour un temps d'insolation long.



**Figure 65** (a) Spectres d'absorption UV-visible d'un film SBA-15/Ag réduit optiquement à différents temps d'insolation (b) Evolution de l'absorbance et la longueur d'onde à la résonance en fonction du temps d'insolation.





**Figure 66** Images MET du film SBA-15 insolé à  $0,565 \text{ mW/cm}^2$  pendant 10 min (gauche) et 2 heures (droite).

### III. Conclusion

Dans cette partie, des matrices d'oxyde de silice SBA-15 ont été synthétisées par voie sol-gel et caractérisées. Elles présentent une mésoporosité hexagonale homogène avec un diamètre de pores d'environ 9 nm.

Ce travail a permis également de faire croître des nanobâtonnets d'argent dans les canaux de silice. Celle-ci est utilisée comme « un moule » dans lequel le précurseur d'argent est introduit. Notre approche est basée sur une méthode d'imprégnation des films de silice calcinés par une solution de nitrate d'argent ammoniacal. Les films imprégnés sont ensuite traités suivant trois protocoles de croissance : thermique, chimique ou optique permettant de réduire le sel d'argent et de faire croître les nanoparticules d'argent. Les particules d'argent ainsi obtenues présentent diverses morphologies : sphère, ellipsoïdes et bâtonnets. Nous avons fait varier les conditions expérimentales afin d'obtenir les conditions adéquates conduisant à des canaux de la silice mésoporeuse remplis par des nanobâtonnets.

Dans le cas du traitement thermique, nous avons constaté l'influence de la concentration du précurseur d'argent sur la formation des nanoparticules d'argent. Le temps d'imprégnation joue aussi un rôle important sur la longueur des bâtonnets. Cette imprégnation n'est pas stabilisée même après 90 min. De plus, la présence d'une base ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et l'utilisation d'un mélange EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  dans la solution précurseur d'argent favorise la croissance thermique des nanoparticules en raison de la plus grande diffusion du sel d'argent dans les mésopores de la structure silicique due à la différence de densité entre les deux solvants. La croissance thermique des nanobâtonnets est déclenchée à  $100^\circ\text{C}$ . Leur densité et leur taille augmentent avec la température jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température, la réduction du sel d'argent

entre en compétition avec l'oxydation des particules : les couleurs des films s'atténuent, les nanoparticules d'argent s'oxydent et diffusent dans le substrat. La spectroscopie UV-visible a permis de mettre en évidence la formation des bâtonnets. De plus, des simulations numériques de la section efficace d'extinction des nanoparticules ellipsoïdales confirment la présence de nanoparticules aplaties dans les films grâce à la présence de trois bandes SPR qui sont aussi observables par spectroscopie UV-visible en incidence oblique.

La réduction chimique à l'aide d'un réducteur fort comme le «  $\text{NaBH}_4$  » permet la croissance très rapide de nanoparticules d'argent dans les canaux de la matrice silicique. Pour une faible concentration du précurseur d'argent, il y a surtout croissance de nanoparticules sphériques. La croissance des nanobâtonnets d'argent est favorisée lorsqu'on augmente cette concentration. Leur densité et leur longueur sont plus élevées pour des fortes concentrations du précurseur d'argent. A contrario du traitement thermique et optique, les concentrations utilisées du précurseur d'argent ne sont pas suffisantes pour repousser l'argent des pores et diminuer l'absorbance.

La croissance optique des nanoparticules d'argent par photoréduction du sel métallique est aussi présentée. Nous avons montré que la croissance des nanoparticules dépend essentiellement de la concentration du précurseur d'argent et de l'intensité lumineuse. Pour des faibles intensités, il y a un décalage dans le spectre UV vers le rouge se traduisant par la formation de plus grosses particules. Nous avons également constaté que la réponse optique des films est proportionnelle avec le temps d'exposition à la source lumineuse. En augmentant ce temps, le reste des ions d'argent va poursuivre sa réduction.

Cependant, quel que soit le procédé mis en œuvre, des nanobâtonnets ont été obtenus constituant une avancée pour la littérature. Les nanomatériaux colorés et transparents  $\text{Ag/SiO}_2$  obtenus pourraient participer à la fabrication des capteurs.



# **CHAPITRE III**

## **CROISSANCE DE**

### **NANOPARTICULES D'ARGENT**

#### **DANS DES FILMS DE TITANE**

##### **MESOSTRUCTURES**

---



## Chapitre III Croissance de nanoparticules d'argent dans des films de titane mésostructurés

Le confinement de nanoparticules d'argent dans des matrices semi-conductrices comme l'oxyde de titane est un moyen efficace d'obtenir des matériaux nanostructurés composites aux propriétés originales. Depuis deux décennies, les films d'oxyde de titane ont été largement étudiés pour un grand nombre d'applications incluant la photocatalyse, les cellules photovoltaïques, les revêtements pour l'optique ou encore des guides d'ondes. Plus récemment en 2003, le photochromisme multicolore a été découvert sur des matrices  $\text{TiO}_2$  contenant des nanoparticules d'argent : le film initialement de couleur brune change sous lumière monochromatique visible pour tendre vers la couleur de l'illuminant. Cette propriété ouvre la voie à de nouvelles applications telles que la copie couleur réinscriptible sur papier, le vitrage et la peinture à couleur modifiable, le stockage optique multifréquence ou encore le marquage reconfigurable des produits.

Dans l'étude présentée ci-après, nous nous sommes intéressés au confinement de nanoparticules d'argent dans des films de titane mésostructurés dont les propriétés photochromiques seront étudiées dans le chapitre 4. Nous avons choisi de travailler sur deux types de matrice : une matrice de  $\text{TiO}_2$  amorphe à mésostructure désorganisée et une matrice de  $\text{TiO}_2$  cristallisé dans sa phase anatase à mésostructure cubique. L'élaboration et la caractérisation de chaque matrice seront présentées avant et après croissance des nanoparticules d'argent. L'influence du procédé de réduction sur la couleur des films et la distribution de taille des nanoparticules sera aussi présentée. La croissance des nanoparticules est réalisée *in-situ* en utilisant une réduction chimique, un traitement thermique ou une insolation laser.

### I. Les films de titane amorphe mésostructurés à organisation désordonnée

#### I.1. Préparation des films $\text{TiO}_2$ par voie sol-gel

L'une des principales difficultés rencontrées lors de la synthèse d'oxyde de titane mésoporeux est la grande réactivité des précurseurs de titane lors des réactions d'hydrolyse et de condensation. Cette réactivité peut être contrôlée par la complexation du précurseur. La seconde difficulté est liée au fait que lors du traitement thermique effectué afin d'éliminer

l'agent structurant, l'oxyde de titane cristallise ce qui conduit à une modification de la structure mésoporeuse [128][223][224].

Dans cette étude, l'oxyde de titane mésoporeux est synthétisé par voie sol-gel en utilisant comme source de titane un précurseur disponible commercialement, l'isopropoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ . L'agent structurant est le pluronic P123 qui est un copolymère tribloc comportant deux blocs hydrophiles PEO-poly(oxyde d'éthylène) et un bloc hydrophobe PPO-poly(oxyde de propylène). Pour contrôler l'hydrolyse, nous avons introduit l'acétylacétone (ou AcAc) comme agent chélatant.

La synthèse est effectuée à la température ambiante suivant une méthode, décrite dans la littérature, que nous avons modifiée [225]. La solution de précurseur est préparée en mélangeant le précurseur inorganique (5 g) avec l'acétylacétone (0,88 g) pendant 15 minutes sous vive agitation. Une quantité appropriée de P123 (2,55 g) est dissoute dans de l'éthanol absolu anhydre (23,08 g), et ensuite mélangée avec la solution précurseur après addition d'acide chlorhydrique HCl concentré 37% dans l'eau (0,028 g). Le mélange est agité pendant 30 minutes. Ensuite, de l'eau ultrapure (9,5 g) est ajoutée goutte à goutte au mélange. Après agitation pendant six heures, le sol après filtration sur membrane à 0,2  $\mu\text{m}$  est déposé sur des substrats de verre par dip-coating avec une vitesse de dépôt de 7cm/min. La manipulation est réalisée dans une salle blanche avec un taux d'humidité de  $45 \pm 5$  %. Finalement, les films transparents sont calcinés à 340°C pendant 4 heures (pour éliminer le surfactant), avec une montée en température de 1°C/min.

### **I.2. Caractérisation des films de $\text{TiO}_2$ sans argent**

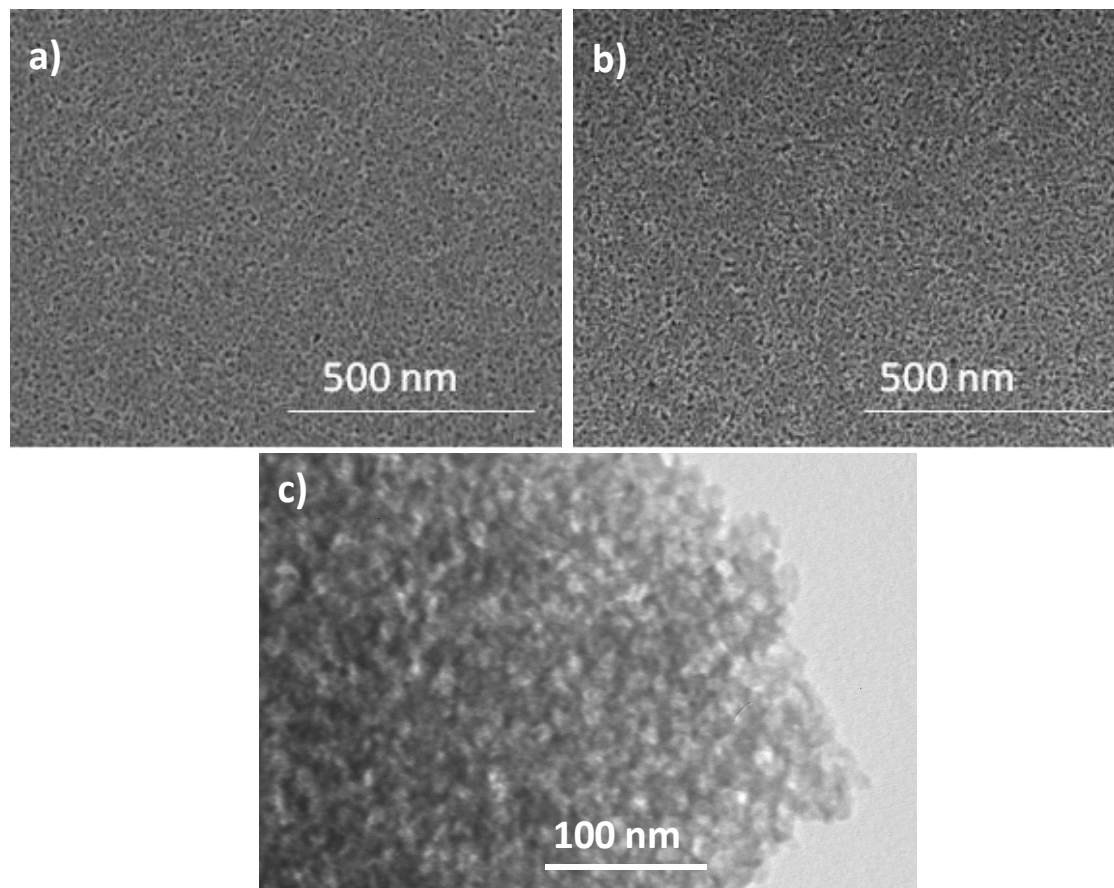
Après déposition par dip-coating et calcination, des films optiques transparents sont obtenus avec une épaisseur de l'ordre de  $180 \pm 50$  nm.

#### **I.2.1. Microscopie Electronique à Balayage et Microscopie Electronique en Transmission**

Les films de titane synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET) afin de déterminer la taille des pores et d'étudier leur organisation.

Les clichés MEB avant et après calcination sont présentés en figure 67. Les films présentent une structure désorganisée de pores mais homogène et le diamètre des pores est estimé entre 6 et 13 nm. La porosité est similaire avant et après calcination.

Les images MET (Figure 67) après calcination des films confirment la structure désorganisée des pores de diamètre compris entre 6 et 13 nm.



**Figure 67** Images obtenues par MEB des films  $\text{TiO}_2$  (a) avant et (b) après calcination et par MET des films (c) après calcination.

#### I.2.2. Diffraction des Rayons X

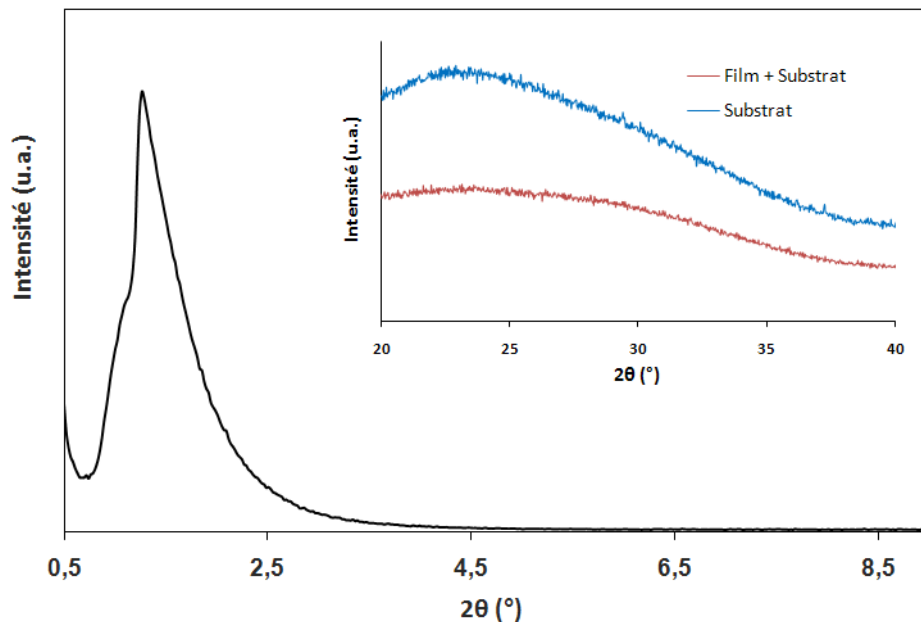
Le film de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux calciné a été étudié par diffraction des rayons X aux petits angles (diffraction de la phase mésoporeuse) et aux grands angles (diffraction des phases cristallines de type oxyde). Les diffractogrammes enregistrés sont présentés sur la figure 68.

Pour caractériser les dimensions nanométriques au sein du film, ce dernier a été observé sous des angles d'incidence compris entre  $0,5^\circ$  et  $9^\circ$  ( $2\theta$ ). Le spectre de diffraction présente un large pic situé à  $2\theta=1,24^\circ$  qui ne correspond pas à une organisation particulière, confirmant ainsi la désorganisation de la structure de l'échantillon.

Une caractérisation aux grands angles a été réalisée pour caractériser la structure cristalline du  $\text{TiO}_2$ , le domaine angulaire balayé varie de  $20^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ), et la mesure est enregistrée sur le film déposé sur le substrat de verre et sur le substrat seul. Les



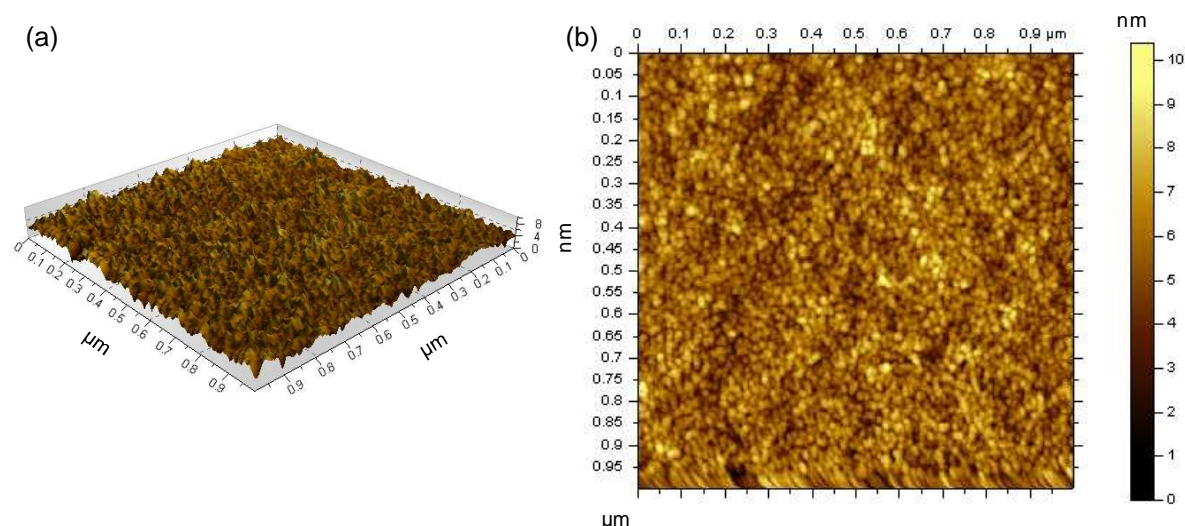
diffractogrammes enregistrés présentent une signature caractéristique d'un composé amorphe. Seule est détectée une large bande correspondant à l'absorption du substrat de verre. Aucun pic caractéristique des phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  n'est observé [226]. Les films de  $\text{TiO}_2$  synthétisés sont donc de structure amorphe désordonnée.



**Figure 68** Diffractogrammes aux petits angles du film  $\text{TiO}_2$  calciné et aux grands angles (insert) du film  $\text{TiO}_2$  calciné et du substrat.

### I.2.3. La microscopie à force atomique AFM

Des analyses en AFM ont été réalisées sur un appareil Agilent Technologies 5500 en utilisant une pointe de silicium en mode acoustique AC (l'équivalent pour Agilent du mode Tapping® de Bruker). Le « scan » de la surface des films minces  $\text{TiO}_2$  traitées à  $340^\circ\text{C}$ , ne met pas en évidence une structure ordonnée. Cependant, des pores débouchant en surface sont observés sur l'image 3D (Figure 69).



**Figure 69** Images AFM des films de silice SBA-15 après traitement thermique: (a) 3D, (b) 2D.

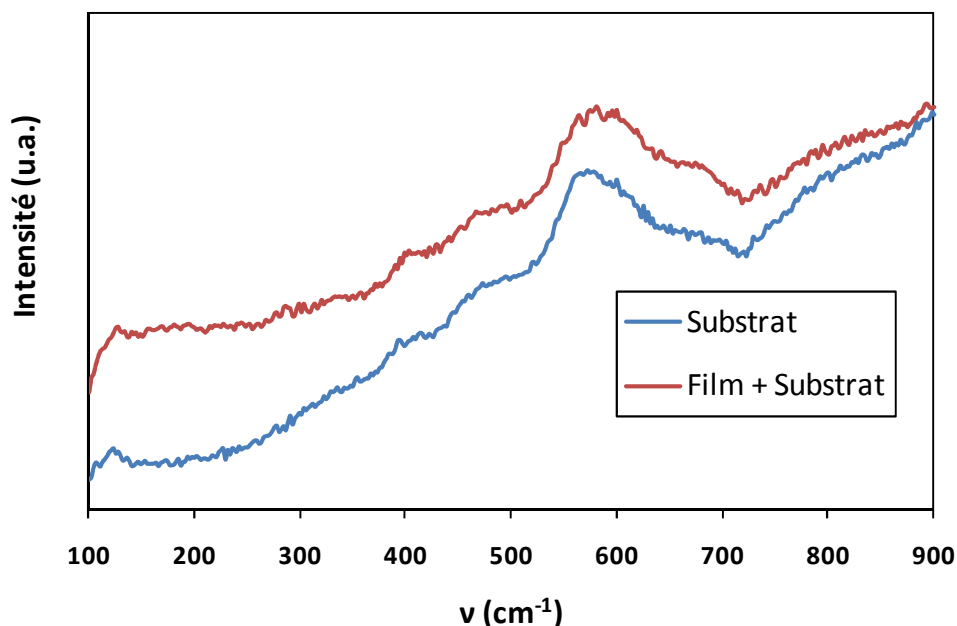
#### I.2.4. Spectroscopie Raman

La structure cristalline des films de  $\text{TiO}_2$  a été déterminée *in situ* par la spectroscopie Raman. Cette technique étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'un composé est soumis à un rayonnement monochromatique, des photons sont créés pouvant être diffusés inélastiquement avec une légère perte d'énergie. Cette perte d'énergie est à l'origine de la création (processus Stokes) ou de la destruction (processus anti-Stokes) de vibrations dans l'échantillon étudié. Cette méthode est largement utilisée pour vérifier les formes cristallines de l'oxyde de titane car les différentes structures donnent lieu à des spectres différents. Les bandes caractéristiques de l'anatase et du rutile sont présentées dans le tableau 8 [227].

Anatase	$144 \text{ cm}^{-1}$ intense	$399 \text{ cm}^{-1}$ faible	$516 \text{ cm}^{-1}$ faible	$639 \text{ cm}^{-1}$ faible
Rutile	$143 \text{ cm}^{-1}$ faible	$236 \text{ cm}^{-1}$ faible	$447 \text{ cm}^{-1}$ intense	$612 \text{ cm}^{-1}$ intense

**Tableau 8** Bandes caractéristiques des formes cristallines anatase et rutile du  $\text{TiO}_2$ .

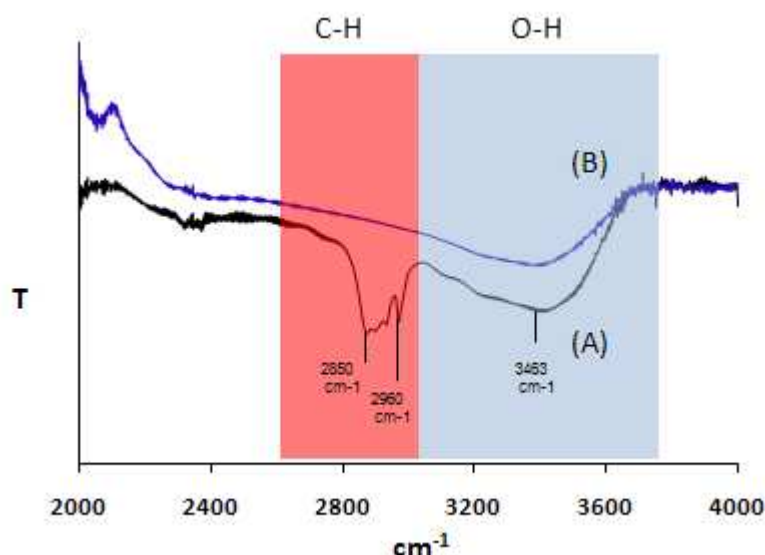
Les spectres micro-Raman ont été obtenus avec un appareil LabRam ARAMIS (Horiba Jobin Yvon) équipé avec un détecteur CCD. L'excitation a été réalisée avec la raie à 633 nm d'un laser HeNe. Le spectre montre une bande large et peu intense à  $560 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que d'autres bandes plus au moins marquées à  $392 \text{ cm}^{-1}$ ,  $670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $457 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques du substrat de verre. Aucune bande caractéristique des phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  n'est observée, confirmant la structure amorphe de l'échantillon calciné.



**Figure 70** Spectre Raman des films de titane mésostructurés.

### **I.2.5. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)**

L'élimination du composant organique et le degré de la réaction d'hydrolyse sont vérifiés par des mesures IR-TF acquises sur les films de  $\text{TiO}_2$  avant et après calcination. Comme le montre la figure 71, le spectre IR-TF du film non calciné indique la présence d'un large pic allant de  $3300$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribué à la vibration de valence (O-H) de l'eau, de l'éthanol et des hydroxyles de titane en surface. Ce pic est sensiblement réduit après calcination du film à cause de l'évaporation du solvant et la condensation des titanols. La présence des molécules de tensioactif, du solvant et de l'isopropoxyde de titane, plus précisément des groupements  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  des chaînes carbonées, est facilement identifiable *via* les bandes d'élongation  $\nu(\text{C-H})$  centrées à  $2850$  et  $2960\text{ cm}^{-1}$ . Après calcination, il y a disparition totale de ces pics. Cette observation confirme la dégradation du copolymère durant le traitement thermique et l'efficacité de la calcination, ainsi que le départ du solvant et la condensation de la matrice. La partie du spectre comprise entre  $2000$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  est inexploitable du fait de l'absorption des substrats de verre.



**Figure 71** Spectres IR-TF des films  $\text{TiO}_2$  (A) avant et (B) après calcination.

### I.3. Confinement des nanoparticules d'argent dans les films $\text{TiO}_2$

La croissance des nanoparticules d'argent dans les pores des films de titane mésoporeux est réalisée par réduction après imprégnation dans une solution aqueuse de complexe d'argent ammoniacal  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$ . Comme décrit dans le chapitre 2, cette solution est préparée en dissolvant tout d'abord le nitrate d'argent dans un mélange éthanol/eau (v/v) puis en additionnant goutte à goutte une base  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (5N) jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Après imprégnation, les films sont rincés avec de l'eau ultrapure puis séchés pendant 24 heures à la température ambiante et à l'abri de la lumière. Cette étape est réalisée dans une salle blanche avec un taux d'humidité de  $45 \pm 5 \%$ .

La croissance *in situ* des nanoparticules d'argent est obtenue par réduction des ions  $\text{Ag}^+$  en des espèces  $\text{Ag}^0$  en utilisant différents procédés de réduction : réduction chimique, décomposition thermique et photoréduction. Plusieurs paramètres ont été ajustés pour améliorer le contenu métallique des films et optimiser leurs propriétés optiques [211]. Le tableau 9 reprend la liste des expériences réalisées avec les types de traitement.

Noms	Procédé de* réduction	Conditions de réduction	Temps de réduction	Couleur de l'échantillon
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-C0,05M	chimique	NaBH <sub>4</sub> ; 0,05M	1min	Rouge-violet
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-C0,1M	chimique	NaBH <sub>4</sub> ; 0,1M	1min	Orange
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-C0,15M	chimique	NaBH <sub>4</sub> ; 0,15M	1min	Orange
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-T100°C	thermique	100°C	2h	Gris
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-T200°C	thermique	200°C	2h	Gris
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-T300°C	thermique	300°C	2h	Gris
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-O5min	optique	$\lambda=244\text{nm}$ ; 0,282 W.cm <sup>-2</sup>	5min	Brun
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-O10min	optique	$\lambda=244\text{nm}$ ; 0,282 W.cm <sup>-2</sup>	10min	Brun
TiO <sub>2</sub> -am@Ag-O20min	optique	$\lambda=244\text{nm}$ ; 0,282 W.cm <sup>-2</sup>	20min	Brun

\*Le temps d'imprégnation dans la solution d'argent ammoniacale est fixé à 1 heure.

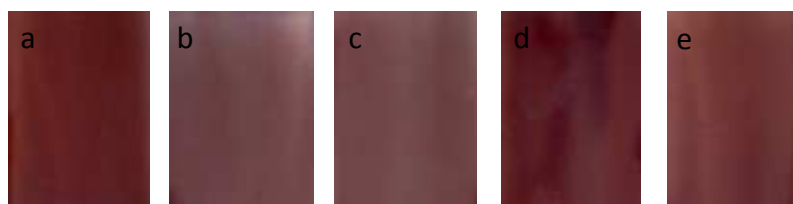
**Tableau 9** Liste des échantillons TiO<sub>2</sub> amorphe confinés avec des nanoparticules d'argent et obtenus par des procédés de réduction variés.

### **I.3.1. Croissance chimique des nanoparticules d'argent**

La croissance chimique des nanoparticules s'effectue selon une méthode de trempage des films préalablement imprégnés d'argent dans une solution aqueuse de borohydrure de sodium. Après trempage, les films sont rincés avec de l'eau ultrapure et ensuite séchés à la température ambiante. L'influence de différents paramètres sur la croissance des nanoparticules a été étudiée.

#### **I.3.1.1. Influence de la concentration du précurseur d'argent**

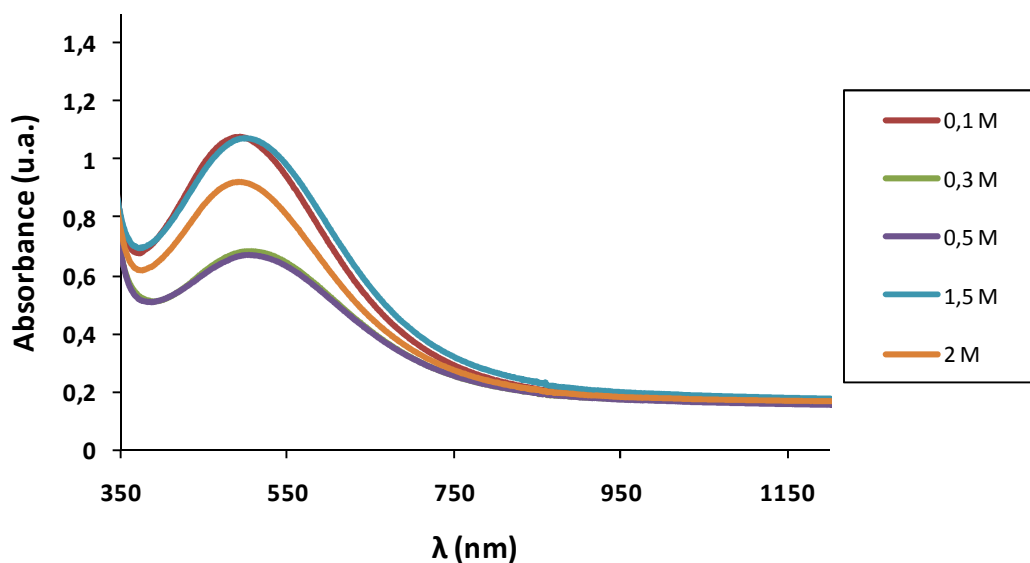
Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la réponse optique des particules, nous avons fait varier la concentration de la solution d'argent ammoniacal [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 0,1 M à 2 M. Le temps d'imprégnation dans cette solution a été fixé à 1 heure. Après imprégnation, les films sont trempés dans une solution de NaBH<sub>4</sub> de concentration 0,05 M pendant 1 min. La figure 72 montre les photographies des différents films imprégnés avec ces différentes solutions. Pour des concentrations comprises entre 0,3 M et 0,5 M, les films deviennent de couleur violette-grise après réduction chimique. Pour les autres concentrations, les films deviennent rouge-violet avec une couleur plus faible pour 2 M. Tous ces échantillons sont transparents aux expériences optiques.



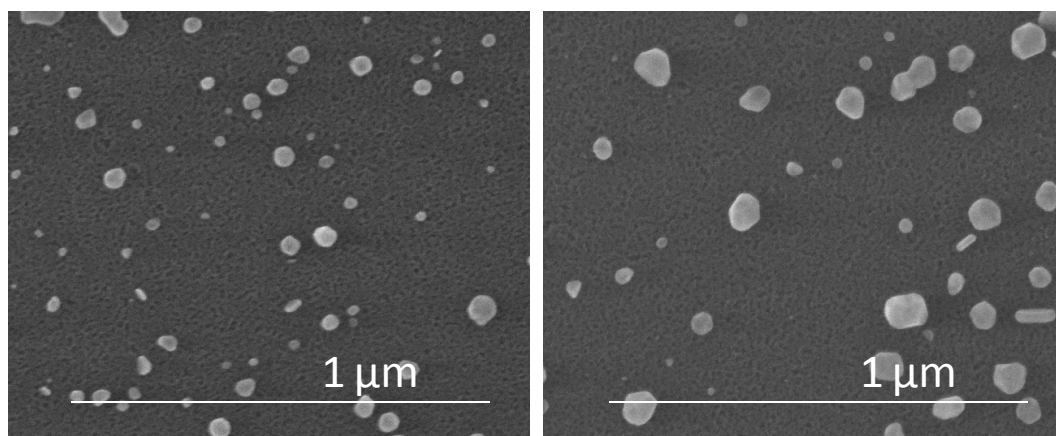
**Figure 72** Photographies des échantillons imprégnés dans une solution de sel d'argent de concentrations (a) 0,1M, (b) 0,3M, (c) 0,5M, (d) 1,5 M et (e) 2M.

Ensuite, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible pour mettre en évidence la croissance des nanoparticules d'argent et pour caractériser les propriétés optiques de l'échantillon. La figure 73 montre les spectres enregistrés sur les films Ag/TiO<sub>2</sub>. Quelle que soit la concentration de la solution d'argent, le spectre d'absorbance montre une bande plasmon indiquant la croissance de nanoparticules d'argent dans le film. Les concentrations 0,3 M et 0,5 M aboutissent au plus faible niveau d'absorbance (0,67 à 505 nm), alors que les autres concentrations donnent un niveau plus élevé d'absorbance, qui est maximal et d'une valeur de 1,07 à 495 nm et 502 nm respectivement pour 0,1 M et 1,5 M. Il apparaît clairement que ces deux concentrations mènent à l'augmentation de la quantité de nanoparticules d'argent formée. Ces résultats peuvent être attribués à un équilibre de dégagement d'hydrogène qui est élevé dans le cas des concentrations 0,3 M et 0,5 M provoquant une diffusion des nanoparticules d'argent vers la solution aqueuse, et qui est faible dans le cas des concentrations 0,1 M et 1,5 M.

En complément, des images MEB de la surface des films Ag/TiO<sub>2</sub> ont été enregistrées. Ces images montrent la présence de nanocristallites et de quelques nanobâtonnets de tailles allant jusqu'à 83 nm et 86 nm respectivement à la surface des films après réduction (Figure 74). Leur taille et leur abondance dépendent de la concentration du précurseur.



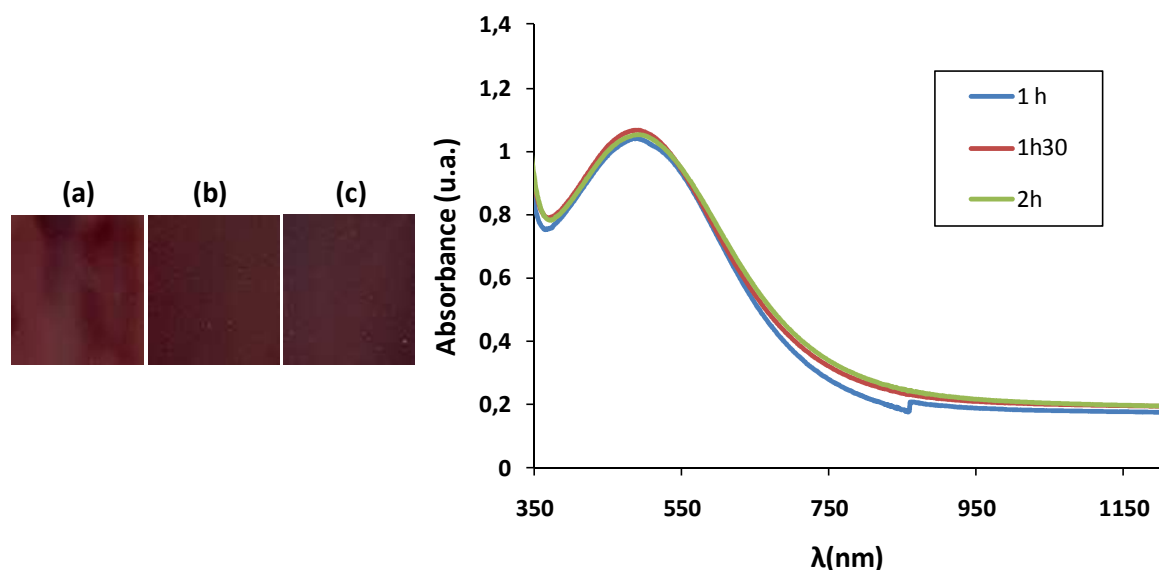
**Figure 73** Spectres UV-Visible des échantillons imprégnés dans une solution de sel d'argent de concentrations 0,1M, 0,3M, 0,5M, 1,5 M et 2M.



**Figure 74** Images MEB des échantillons imprégnés dans une solution de sel d'argent de concentrations 0,3M (gauche) et 0,5M (droite).

### 1.3.1.2. Rôle du temps d'imprégnation dans la solution d'argent

Nous avons également exploré l'influence du temps d'imprégnation dans la solution de précurseur d'argent. Pour ceci, nous avons fixé la concentration de cette solution à 1,5 M puisqu'elle permet d'avoir la plus grande absorbance en spectroscopie UV-visible. Nous avons imprégné les films pendant 1 h, 1h30 et 2 h. Ces films ont ensuite été immergés dans une solution de  $\text{NaBH}_4$  0,05 M pendant 1 min, puis rincés avec l'eau ultrapure et séchés. La variation de la durée d'immersion entre 1 h et 2 h n'a pas d'effet significatif sur la couleur rouge-violette du film, ni sur le spectre d'absorption du film (Figure 75). Par conséquent, la diffusion ionique du sel d'argent dans le film semble avoir atteint un état d'équilibre après 1 h d'immersion dans la solution de sel d'argent, plus rapidement que dans le cas de la silice.

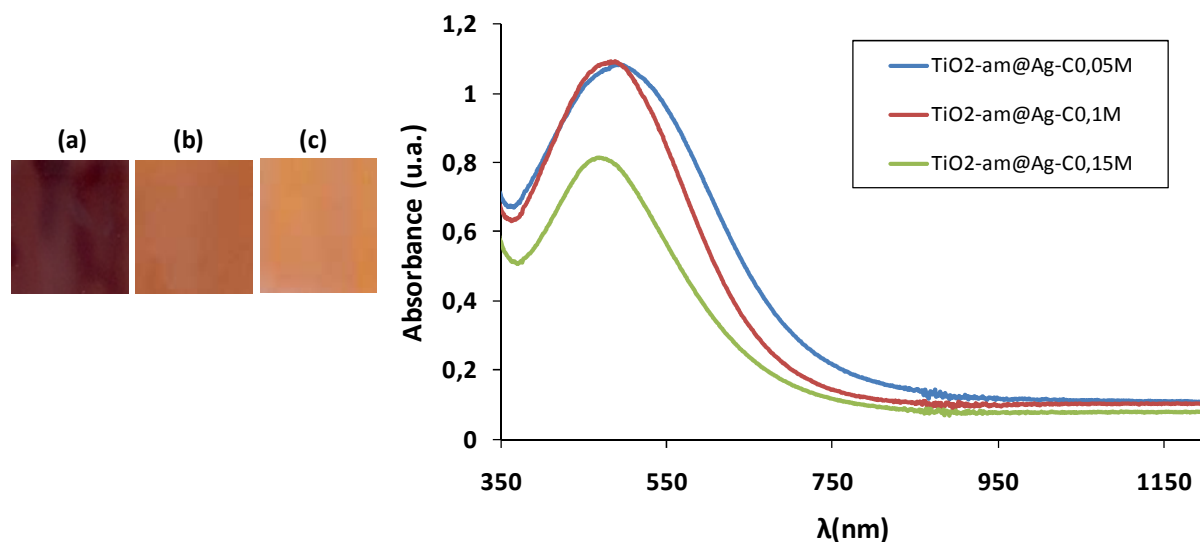


**Figure 75** (Gauche) Photographies des échantillons imprégnés dans une solution de sel d'argent pendant (a) 1h, (b) 1h30 et (c) 2h, (Droite) Spectres UV-visible correspondant.

### 1.3.1.3. Influence de la concentration de la solution réductrice

Cette influence a été étudiée sur des films préalablement imprégnés dans une solution d'argent ammoniacale 1,5 M  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{NO}_3^-$  pendant 1 heure et réduits dans une solution de  $\text{NaBH}_4$  pendant 1 minute avant rinçage et séchage. Afin d'éviter la diffusion des ions d'argent présents dans le film et des nanoparticules formées in situ, le temps de trempage dans la solution réductrice est limitée à 1 min. Pour un temps de réduction plus long, cette solution devient noire, suite au départ des particules d'argent vers la solution. Dans cette étude, nous avons fait varier la concentration de cette solution réductrice de 0,05 M à 0,15 M. Les échantillons réduits sont nommés respectivement:  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,1M}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$ . Nous constatons qu'après réduction des ions métalliques, la couleur des films change de rouge-violet à orange lorsque la concentration de l'agent réducteur augmente de 0,05 M à 0,15 M (Figure 76-gauche). Cette variation de couleur est accompagnée d'un décalage de la bande plasmon de 30 nm vers les courtes longueurs d'onde, et d'une diminution du niveau d'absorbance à la résonance (Figure 76).

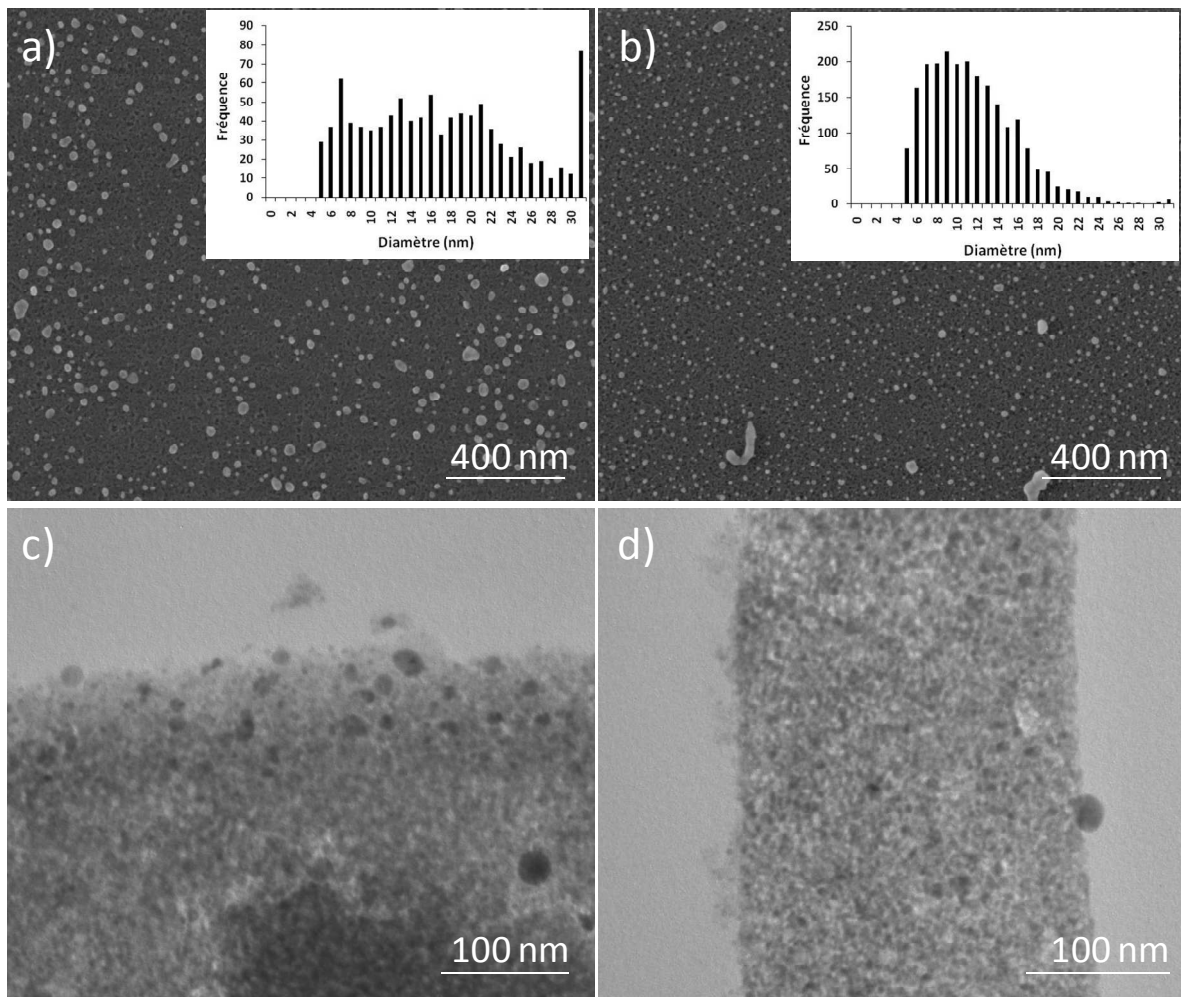




**Figure 76** (Gauche) Photographies des échantillons (a)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,1M}$  et (c)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$ , (Droite) Spectres UV-visible correspondant.

Les changements spectraux observés sont en accord avec les caractérisations MEB et MET (Figure 77). Les images MEB de la surface du film nous ont permis de voir la présence de nanoparticules d'une taille de diamètre allant respectivement jusqu'à 30 nm dans le cas de l'échantillon 0,05 M et 19 nm pour l'échantillon 0,15 M. Les images MET du film montrent la croissance de particules de diamètre compris entre 3 et 6 nm pour l'échantillon 0,15 M et entre 3 et 23 nm pour l'échantillon 0,05 M. On constate clairement que ces particules sont plus petites que celles présentes en surface mises en évidence par l'image MEB. Dans le cas de l'échantillon 0,05 M, l'image MET (figure 77-c), qui correspond à une section transversale du film, indique aussi que les nanoparticules sont surtout concentrées près de l'interface film-air, comme déjà observé dans la littérature pour une telle réduction chimique dans des matrices d'oxyde de titane mésoporeux [210]. Dans le cas de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$ , les nanoparticules à l'intérieur du film sont très petites et peu nombreuses. La différence de taille des particules en fonction de la concentration  $\text{NaBH}_4$  peut être justifiée par la cinétique de croissance des nanoparticules. Le  $\text{NaBH}_4$  étant un agent réducteur fort pour les ions  $\text{Ag}^+$ , il forme rapidement un grand nombre de noyaux d'argent. La diminution de sa concentration peut réduire le nombre de grains et donc promouvoir une agrégation moins rapide [149].

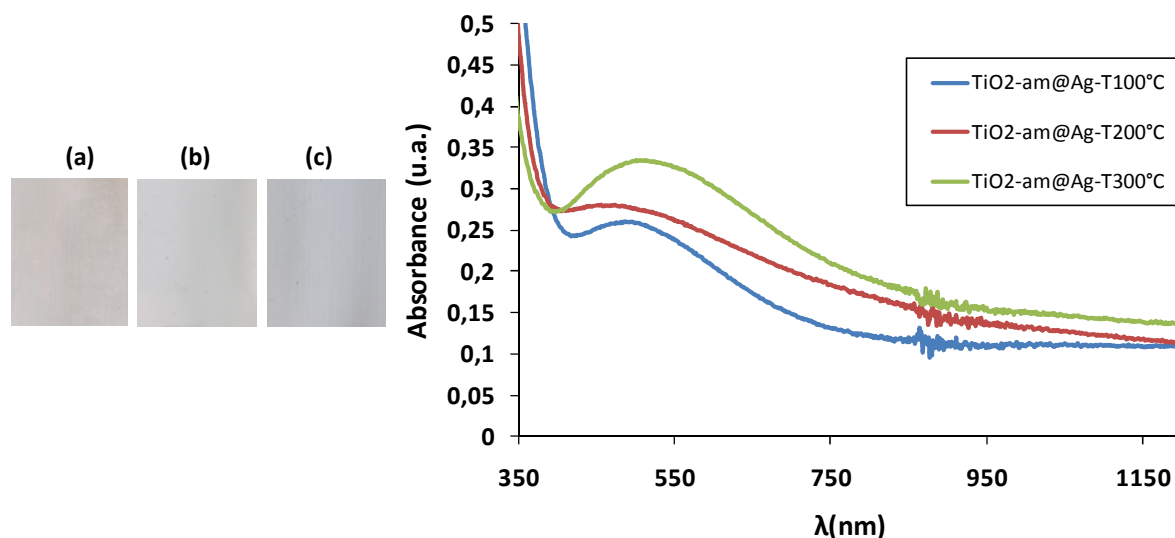
Il ressort de cette étude que l'influence du temps d'imprégnation est négligeable. A contrario, la concentration de la solution réductrice joue un rôle important, favorisant la formation de nombreuses particules de petites tailles. Ainsi par ce simple paramètre, des films de couleurs différentes peuvent être obtenus.



**Figure 77** Images MEB (haut) et MET (bas) des échantillons (a, c)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$  et (b, d)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$ .

### I.3.2. Croissance thermique des nanoparticules d'argent

Nous avons également étudié l'influence de la température du traitement thermique sur la croissance des nanoparticules d'argent. Pour cela, des échantillons imprégnés par une solution de nitrate d'argent ammoniacale (1,5 M pendant 1 heure) ont été chauffés pendant deux heures à des températures comprises entre 100°C et 300°C. Les échantillons réduits sont nommés respectivement:  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T100}^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T200}^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T300}^\circ\text{C}$ . Après traitement thermique, les films transparents deviennent de couleur grise et une large bande d'absorption apparaît sur le spectre UV-Visible (Figure 78). Cette bande induite par la résonance plasmon des nanoparticules d'argent voit son amplitude, sa largeur et sa position spectrale croître légèrement avec la température. Une telle largeur de bande peut être attribuée à une hétérogénéité des nanoparticules.

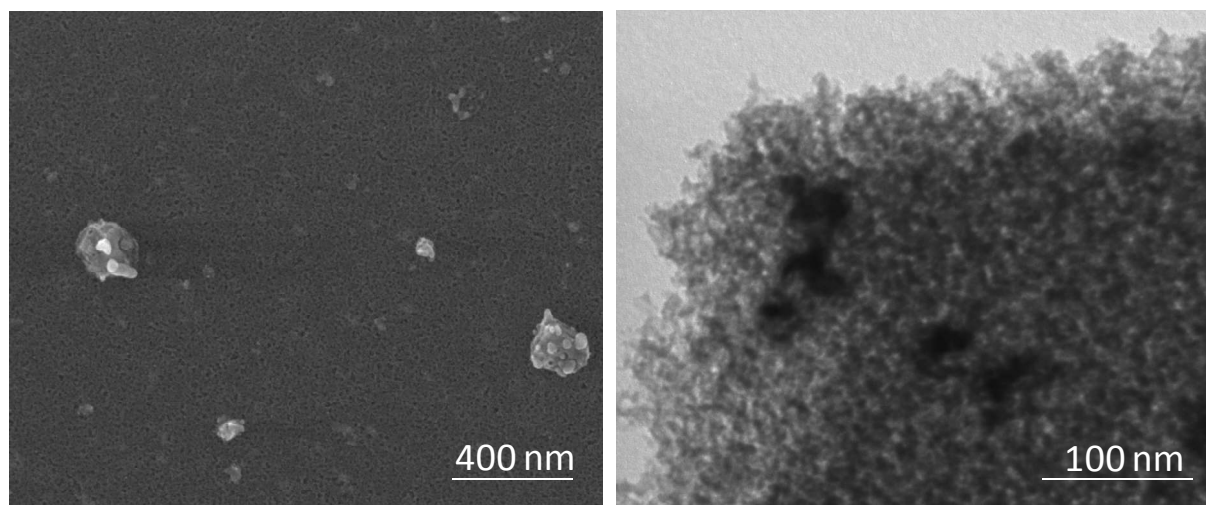


**Figure 78** (Gauche) Photographies des échantillons (a)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T100}^\circ\text{C}$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T200}^\circ\text{C}$  et (c)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T300}^\circ\text{C}$ , (Droite) Spectres UV-visible correspondant.

La taille et la forme des nanoparticules sont caractérisées par microscopie électronique à transmission. Les images MET (Figure 79-gauche) du film réduit à  $300^\circ\text{C}$  montrent clairement la coprésence de petites nanoparticules d'argent sphériques de diamètres plus petits que 10 nm avec des grands agrégats de formes hétérogènes. Ces agrégats, déjà observés dans la littérature [228], sont beaucoup plus grands que la porosité du film. Par conséquent, celle-ci ne limite pas la croissance des nanoparticules dans ce procédé. Un petit nombre de grosses particules dont la taille varie d'environ 60 à 200 nm est également observé sur la surface du film par MEB (Figure 79-droite). Ces images montrent aussi que les films présentent un état de surface sans craquelure après traitement thermique.

La présence de grosses particules peut être expliquée par plusieurs processus. Tout d'abord, la croissance de ces particules peut résulter de la fusion de petites nanoparticules, ce qui est connu comme un processus de mûrissement (ripening process) déjà observé dans les films de silice. Elle peut aussi résulter d'un processus de coalescence (migration puis fusion des petites particules) [149]. Considérant la forme des nanoparticules sur les images TEM, le processus de coalescence semble être le plus convaincant. La quasi-absence de nanoparticules d'argent à la surface du film (Figure 79-gauche) en comparaison avec les autres processus de réduction, peut être dû à la diffusion de l'argent vers le substrat en verre, voire à l'intérieur du substrat tel que reporté par Bois et al [149] dans des films mésoporeux de silice chargés de sel d'argent et traités thermiquement. Par contre, l'évaporation de l'argent de la surface extérieure [229] est peu compatible avec les basses températures utilisées ici. Par ailleurs, contrairement au cas des films de silice, la spectroscopie UV-visible montre qu'une augmentation de la

température de réduction à 300°C ne provoque pas une réoxydation des nanoparticules. Au contraire, cette température favorise la croissance des particules et permet d'avoir un meilleur niveau d'absorption. Elle sera donc utilisée par la suite dans cette thèse.

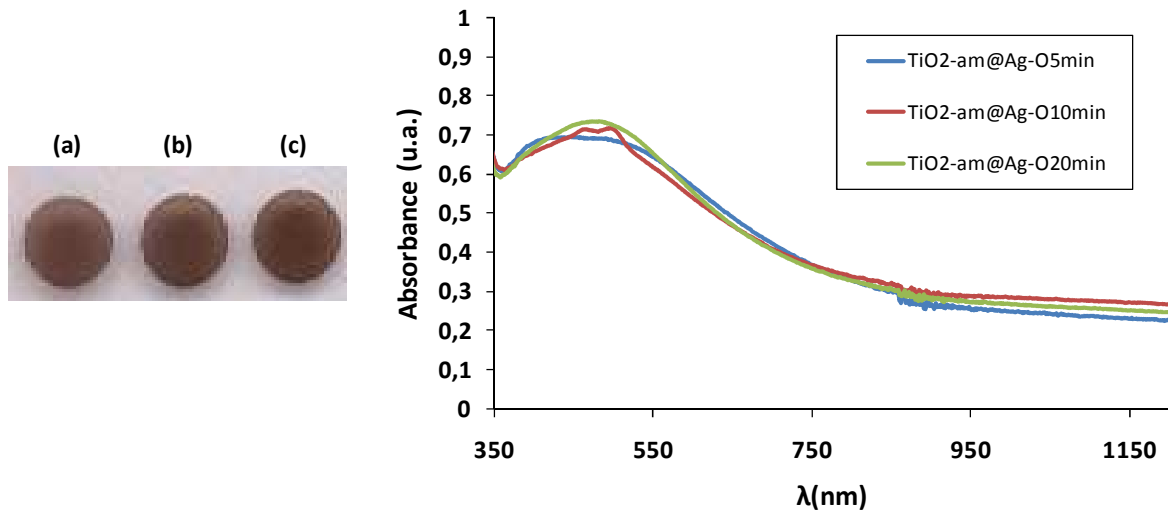


**Figure 79** Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T300}^\circ\text{C}$ .

### I.3.3. Croissance optique des nanoparticules d'argent

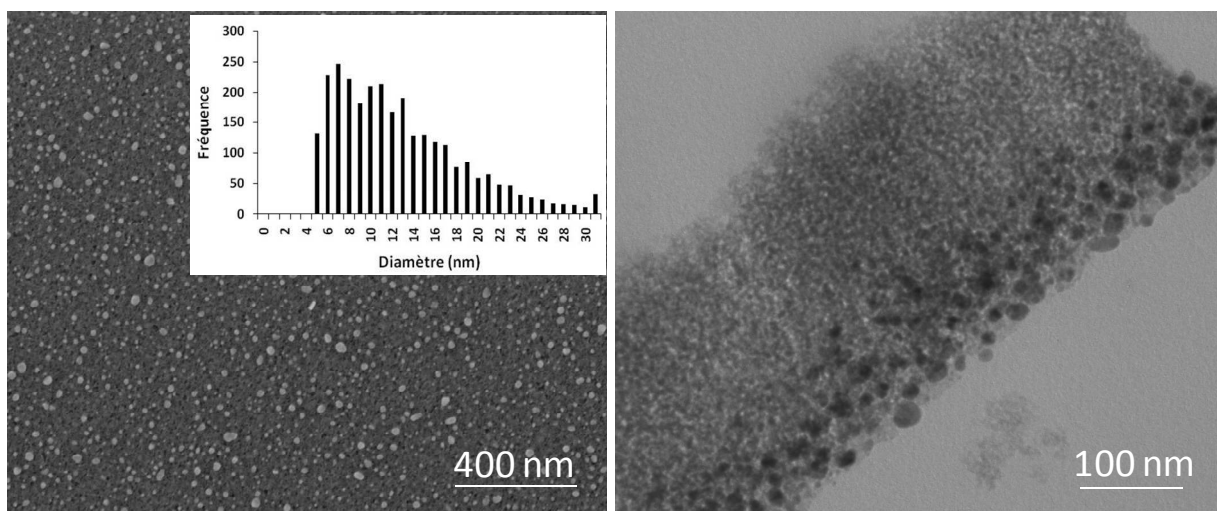
Enfin, nous avons étudié la formation de nanoparticules par réduction optique. A cette fin, une série d'échantillons imprégnés dans une solution de nitrate d'argent ammoniacale de concentration fixée à 1,5M et de temps d'imprégnation fixé à 1 heure ont été préparés. Pour ce procédé, nous avons choisi d'étudier la cinétique de croissance à intensité lumineuse fixe. Les échantillons préalablement préparés sont exposés à un faisceau UV à 244 nm et d'intensité lumineuse fixe  $0,282 \text{ W.cm}^{-2}$  avec des temps d'exposition variant entre 5 et 20 minutes. Les échantillons réduits sont nommés respectivement:  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O5min}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O10min}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O20min}$ .

Quand le film est illuminé par laser UV, une coloration brune apparaît (Figure 80-gauche) et le spectre d'absorption présente une large bande plasmon comme dans le cas de la réduction chimique (Figure 80-droite). A intensité lumineuse fixe, l'absorbance à la résonance est quasiment indépendante du temps d'exposition. Cette observation indique que la réduction optique du sel métallique est achevée après 5 minutes.



**Figure 80** (Gauche) Photographies des échantillons (a)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O5min}$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O10min}$  et (c)  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O20min}$ , (Droite) Spectres UV-visible correspondant.

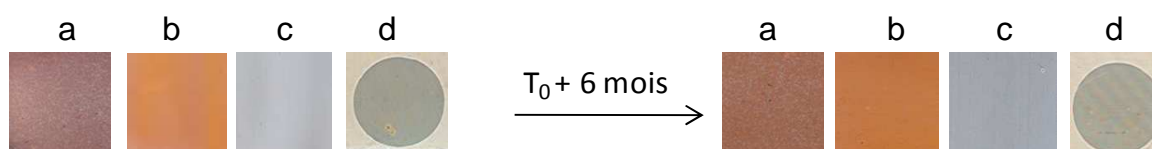
Les images MET de la section transversale du film nous permettent de constater la présence de particules avec une large distribution de tailles, comprises entre 5 et 28 nm, correspondant à la large bande d'absorption obtenue par spectroscopie UV-Visible (Figure 81-gauche). Ces images montrent que les nanoparticules d'argent sont surtout concentrées dans le haut et à la surface du film. Cette observation est probablement due à la forte absorbance de la matrice de titane à 244 nm. Les images MEB confirment la même distribution de taille des nanoparticules que celle obtenue dans l'épaisseur du film (Figure 81-droite). La réduction optique est donc un procédé rapide favorisant la formation des nombreuses particules.



**Figure 81** Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O5min}$ .

### I.4. Stabilité des échantillons

La décoloration spontanée des matériaux Ag/TiO<sub>2</sub> exposée ou non à la lumière ambiante est un problème qui a été abordé dans la littérature (Chapitre I § IV.2.3.2). Cette décoloration dépend de l'efficacité avec laquelle les charges peuvent être séparées. Des procédés chimiques spécifiques ont été utilisés pour prolonger la durée de vie des échantillons. Une particularité de nos échantillons est que les couleurs obtenues sont stables pendant plusieurs mois comme le montre la figure 82. Cette stabilité est liée à la faible porosité des couches mésoporeuses que nous utilisons, qui limite l'interaction avec l'oxygène ambiant.



**Figure 82** Stabilité des échantillons : (a) TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,05M, (b) TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,15M, TiO<sub>2</sub>-am@Ag-T300°C, TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min après 6 mois.

### I.5. Conclusion

Dans cette partie, est rapportée la croissance de NP dans des films de titane mésoporeux amorphes en utilisant plusieurs procédés de réduction. En fonction du procédé utilisé, des films de couleurs différentes sont obtenus. La comparaison des images MEB et TEM avant et après la formation des NP d'argent montre que les procédés de réduction utilisés n'affectent pas la mésostructure de la matrice. Ils ont toutefois conduit à différentes distributions de taille des NP et à différentes localisations des NP dans la profondeur du film, qui se traduisent par des bandes d'absorption UV-vis plus ou moins larges et par des couleurs différentes. Lorsque le procédé de réduction est lent telle la voie thermique, on observe une large distribution de taille et une localisation hétérogène des nanoparticules métalliques dans les films. En particulier, la voie thermique favorise la coalescence des particules et provoque la formation de quelques agglomérats en surface ou dans l'épaisseur du film. Ces dernières expliquent le faible niveau d'absorbance, la large bande SPR et la couleur grisâtre. A contrario, les procédés rapides de réduction comme la voie optique ou chimique (avec une concentration élevée en NaBH<sub>4</sub>) favorisent la formation de nombreuses petites NP homogènes. Ils conduisent à une concentration en NP, à l'interface film-air et à la surface du film, relativement proches. Ces deux voies permettent d'obtenir une plus grande densité de nanoparticules que celle obtenue par la voie thermique, ce qui explique la différence des niveaux d'absorption entre les échantillons. Le traitement chimique est cependant plus rapide que l'optique et conduit à des plus petites nanoparticules et à une distribution plus étroite des

tailles des NP. Il faut également noter que les couleurs des films sont relativement stables dans le temps. Quel que soit le type de réduction, la couleur du film s'estompe très légèrement après quelques mois à la température ambiante, dans l'obscurité ou sous lumière visible.

## **II. Les films de titane anatase mésostructurés selon une organisation cubique**

### **II.1. Préparation des films $\text{TiO}_2$ par voie sol-gel**

Le mode de synthèse utilisé, est inspiré de celui reporté par Alberius et al. [74] pour former des films de titane mésostructurés cubiques. Dans cette synthèse, le précurseur inorganique (alcoxyde de titane TTIP) est mis en présence d'une quantité d'acide chlorhydrique concentré 37% dans l'eau (HCl). Les quantités des réactifs TTIP et HCl sont respectivement 4,2 g et 3,2 g. Une solution préalablement préparée, dans laquelle l'agent structurant P123 (1 g) est dissous dans de l'éthanol (12 g), est ensuite ajoutée à la solution du précurseur et agitée pendant 10 minutes. La solution finale est ensuite filtrée et déposée sur des lames de verre par « dip-coating » à une vitesse de dépôt de 7 cm/min. La synthèse est réalisée dans une salle blanche avec un taux d'humidité de  $45 \pm 5$  %.

Après dépôt, les films sont muris à une température de 8°C pendant 24 heures avant d'être calcinés à 400°C pendant 4 heures avec une montée en température de 1°C/min pour libérer la porosité. Ainsi, des films optiques transparents sont obtenus avec une épaisseur de l'ordre de  $250 \pm 50$  nm.

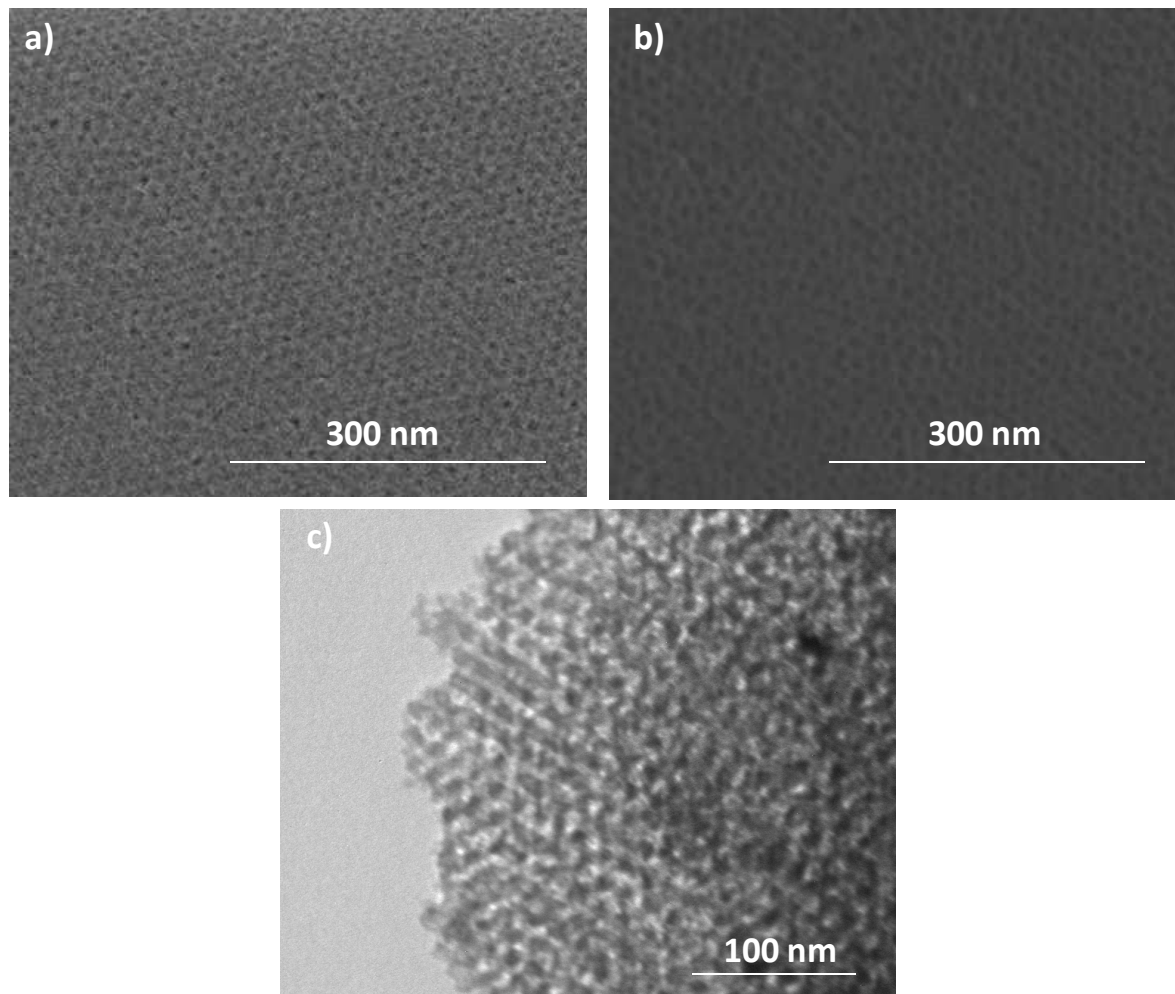
### **II.2. Caractérisation des films de $\text{TiO}_2$ sans argent**

#### **II.2.1. Microscopie Electronique à Balayage et Microscopie Electronique en Transmission**

Comme pour les couches de titane amorphe, ces couches ont été observées par MEB avant et après calcination.

La structure cubique est bien visible avant et après calcination (Figure 83), ces images étant semblables à celles préalablement obtenues pour des films mésoporeux cubiques de groupe d'espace  $\text{Im}3\text{m}$  [74]. La conservation de la structure après traitement thermique à 400°C est mise en évidence par les images MEB. Le paramètre de maille, dans le plan de la couche calcinée, estimé à partir de ces images est  $a_{//}=12$  nm. La valeur moyenne du diamètre des pores, évalué à partir des clichés MET est de 9 nm.





**Figure 83** Images obtenues par MEB des films  $\text{TiO}_2$  (a) avant et (b) après calcination et par MET des films (c) après calcination.

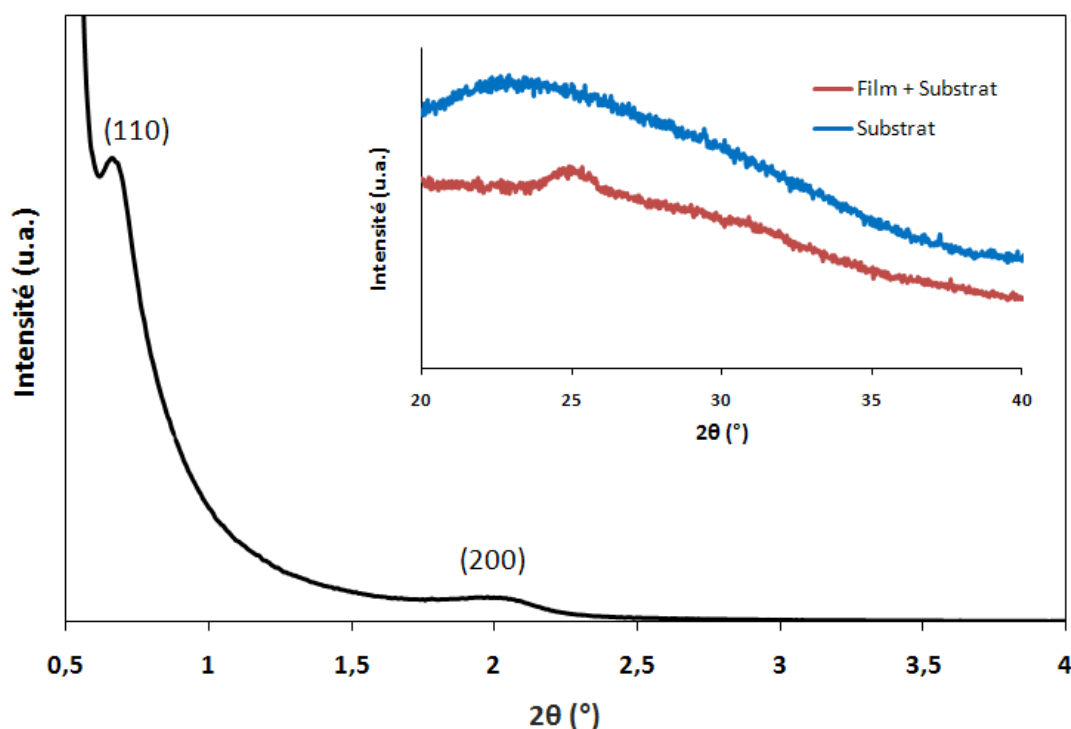
### II.2.2. Diffraction des Rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X aux petits angles pour ces couches calcinées est représenté sur la figure 84. Il permet d'identifier les angles de diffraction correspondant aux plans réticulaires (110) et (200) de la phase cubique  $\text{Im}3\text{m}$ . La distance réticulaire de chacun de ces plans est respectivement de 61 et 43 Å. Le paramètre de maille déterminé à partir de ces mesures, et, en utilisant la relation de Bragg vaut  $a_{\perp} = 8,6$  nm.

La période de la maille cubique centrée diffère donc lorsqu'elle est mesurée perpendiculairement ou parallèlement à la surface du film. La valeur de  $a_{\perp}$  après calcination est légèrement plus petit que  $a_{//}$  (la distance entre les centres des pores évaluée par MEB). Cette diminution est due à la contraction du réseau cubique perpendiculairement au substrat lors de la calcination du film [230]. Les diagrammes enregistrés confirment les données MEB et MET indiquant que ces films de titane mésostructurés peuvent être chauffés à 400°C sans effondrement de la structure.

Nous avons également étudié l'état de cristallisation des couches après élimination du copolymère tribloc P123. Les diffractogrammes aux grands angles après dégradation et ceux du substrat sont montrés sur la figure 84. Malgré un faible rapport signal à bruit, le pic principal caractéristique de la phase anatase cristalline est mis en évidence ( $2\theta = 25,30^\circ$ ) [226]. Les autres pics de l'anatase sont masqués par le spectre du substrat de verre.

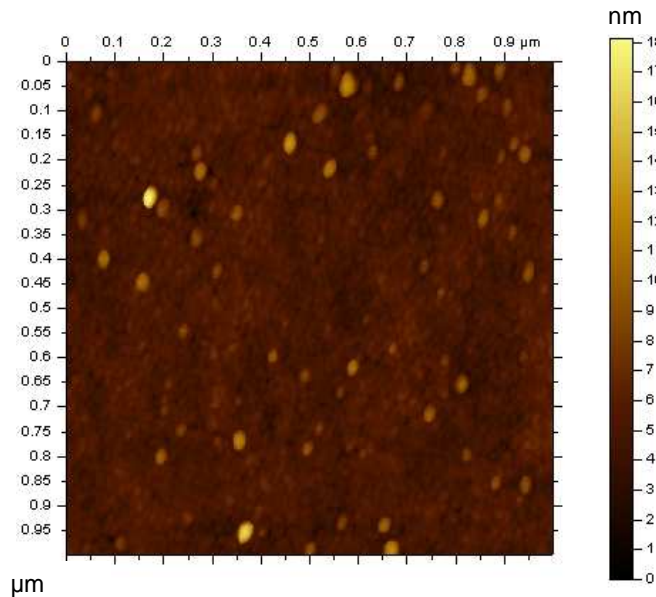
En résumé, des films d'oxyde de titane cristallisé dans sa phase anatase mésoporeux et présentant une mésostructure cubique Im3m ont été synthétisés.



**Figure 84** Diffractogrammes aux petits angles du film  $\text{TiO}_2$  calciné et aux grands angles du film  $\text{TiO}_2$  calciné et du substrat.

### II.2.3. La microscopie à force atomique AFM

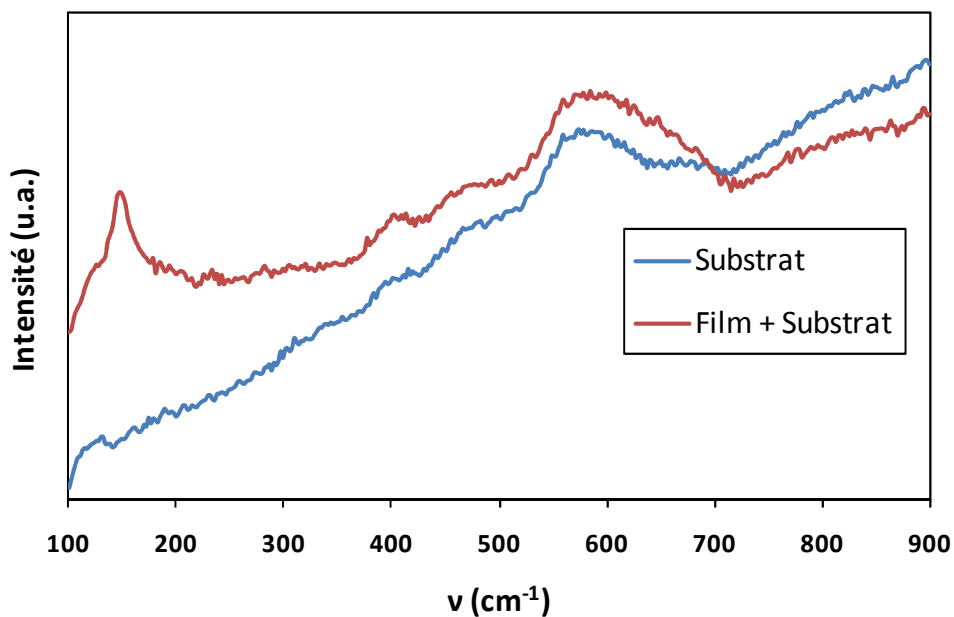
Des analyses complémentaires en AFM ont été réalisées en utilisant une pointe de silicium en mode acoustique AC (l'équivalent pour Agilent du mode Tapping® de Bruker). L'analyse de la surface des films, traités à  $400^\circ\text{C}$ , a permis de confirmer la présence et la structuration des pores en organisation cubique dans le plan parallèle à la surface du film (Figure 85). A partir du cliché AFM, nous avons essayé d'estimer la distance entre les pores cylindriques, elle a été évaluée à 12 nm. Ce résultat est cohérent avec la valeur de  $a_{//}$  estimé à partir des images MEB. D'autre part, on observe par cette technique des spots brillants qui correspondent aux nanocristallites d'anatase mis en évidence en diffraction des rayons X.



**Figure 85** Image AFM (2D) des films de  $\text{TiO}_2$  après traitement thermique.

#### II.2.4. Spectroscopie Raman

Nous avons utilisé également la spectroscopie Raman pour déterminer la structure cristalline des films de  $\text{TiO}_2$ . L'excitation a été réalisée avec la raie à 633 nm d'un laser HeNe. Le spectre montre une bande large et peu intense à  $560 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que d'autres bandes plus au moins marquées à  $392 \text{ cm}^{-1}$ ,  $670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $457 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques du substrat de verre. (Figure 86). La bande principale caractéristique de l'anatase à  $144 \text{ cm}^{-1}$  est aussi observée [227], les autres bandes de l'anatase étant masquées par le spectre du substrat de verre. Cette observation confirme la cristallisation de l'oxyde de titane sous forme anatase.



**Figure 86** Spectre Raman des films de titane mésostructurés.

### II.2.5. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous ont permis de confirmer l'absence de molécules organiques dans les films ayant subi une libération de la porosité. Les spectres infrarouges (Figure 87) indiquent la coprésence de deux pics autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  et vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  liés respectivement à l'élongation des groupements alkyles ( $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$ ) et à la vibration de valence des groupements hydroxyles ( $-\text{OH}$ ) présents. Après calcination, il y a disparition totale des deux pics à  $2960$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  suite à la dégradation du surfactant, à l'évaporation du solvant et à la condensation du TTIP. En revanche, il y a une diminution du large pic aux alentours de  $3400\text{ cm}^{-1}$  à cause de l'évaporation du solvant et de la condensation des titanols. Ainsi, cette observation confirme l'efficacité du traitement thermique.

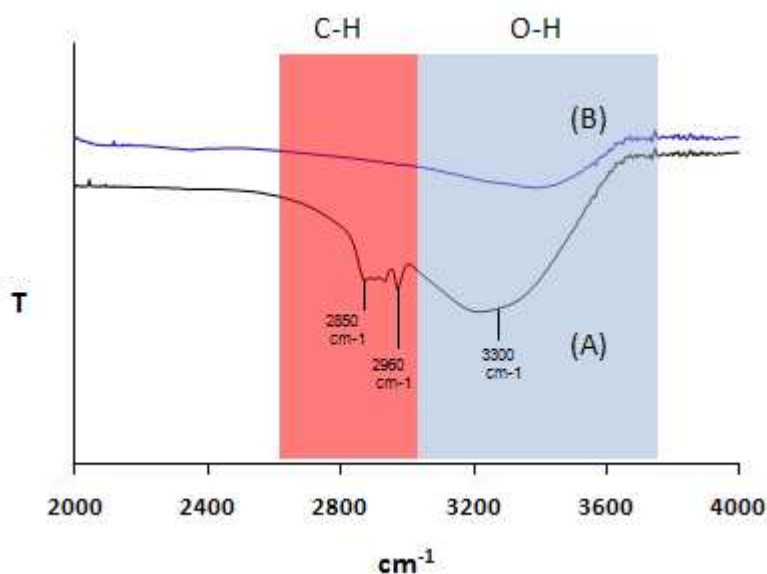


Figure 87 Spectres IR-TF des films  $\text{TiO}_2$  (A) avant et (B) après calcination.

### II.3. Confinement des nanoparticules d'argent dans les films $\text{TiO}_2$

Comme pour les couches de titane amorphe, la croissance des nanoparticules d'argent dans les pores des films de titane mésoporeux anatase est réalisée par réduction après imprégnation dans une solution aqueuse de complexe ammoniacal argenté  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$  de concentration 1,5 M, et préparée comme expliqué précédemment (Chapitre III § I.3). Les ions argent  $\text{Ag}^+$  sont ensuite réduits en des espèces  $\text{Ag}^0$  en utilisant différents procédés de réduction : procédé chimique, décomposition thermique et photoréduction. Le tableau 10 présente la liste des expériences réalisées avec les différents traitements.

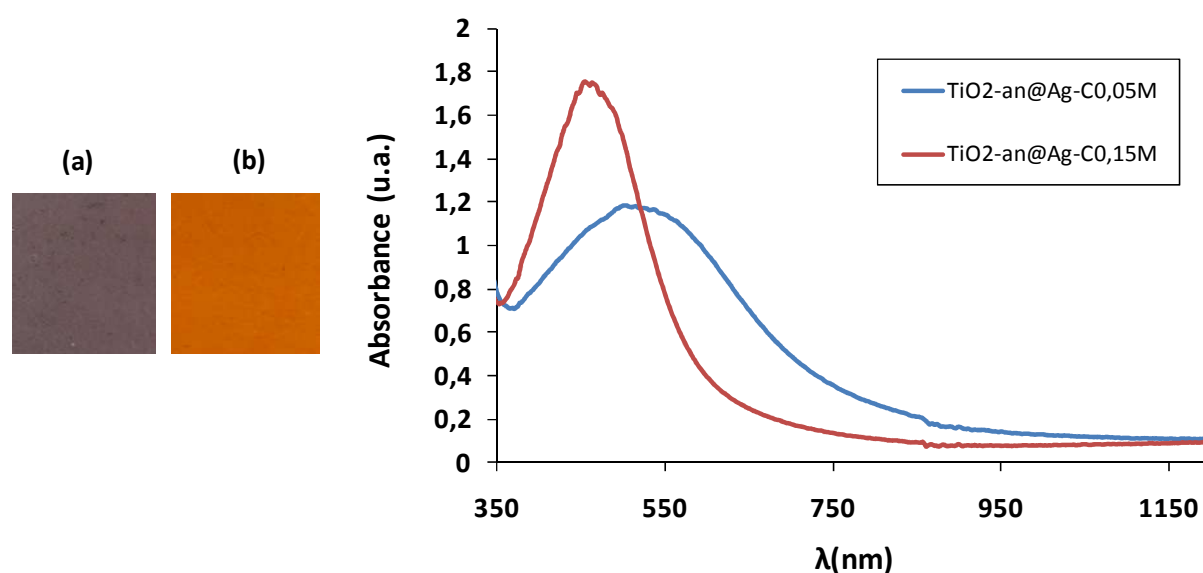
Noms	Procédé de* réduction	Conditions de réduction	Temps de réduction	Couleur de l'échantillon
TiO <sub>2</sub> -an@Ag-C0,05M	chimique	NaBH <sub>4</sub> ; 0,05M	1min	Violet
TiO <sub>2</sub> -an@Ag-C0,15M	chimique	NaBH <sub>4</sub> ; 0,15M	1min	Orange
TiO <sub>2</sub> -an@Ag-T300°C	thermique	300°C	2h	Gris
TiO <sub>2</sub> -an@Ag-O5min	optique	$\lambda=244\text{nm}$ ; $0,282\text{ W.cm}^{-2}$	5min	Brun

\*Le temps d'impregnation dans la solution d'argent ammoniacale est fixé à 1 heure.

**Tableau 10** Liste des échantillons TiO<sub>2</sub> anatase confinés avec des nanoparticules d'argent et obtenus par des procédés de réduction variés.

### II.3.1. Croissance chimique des nanoparticules d'argent

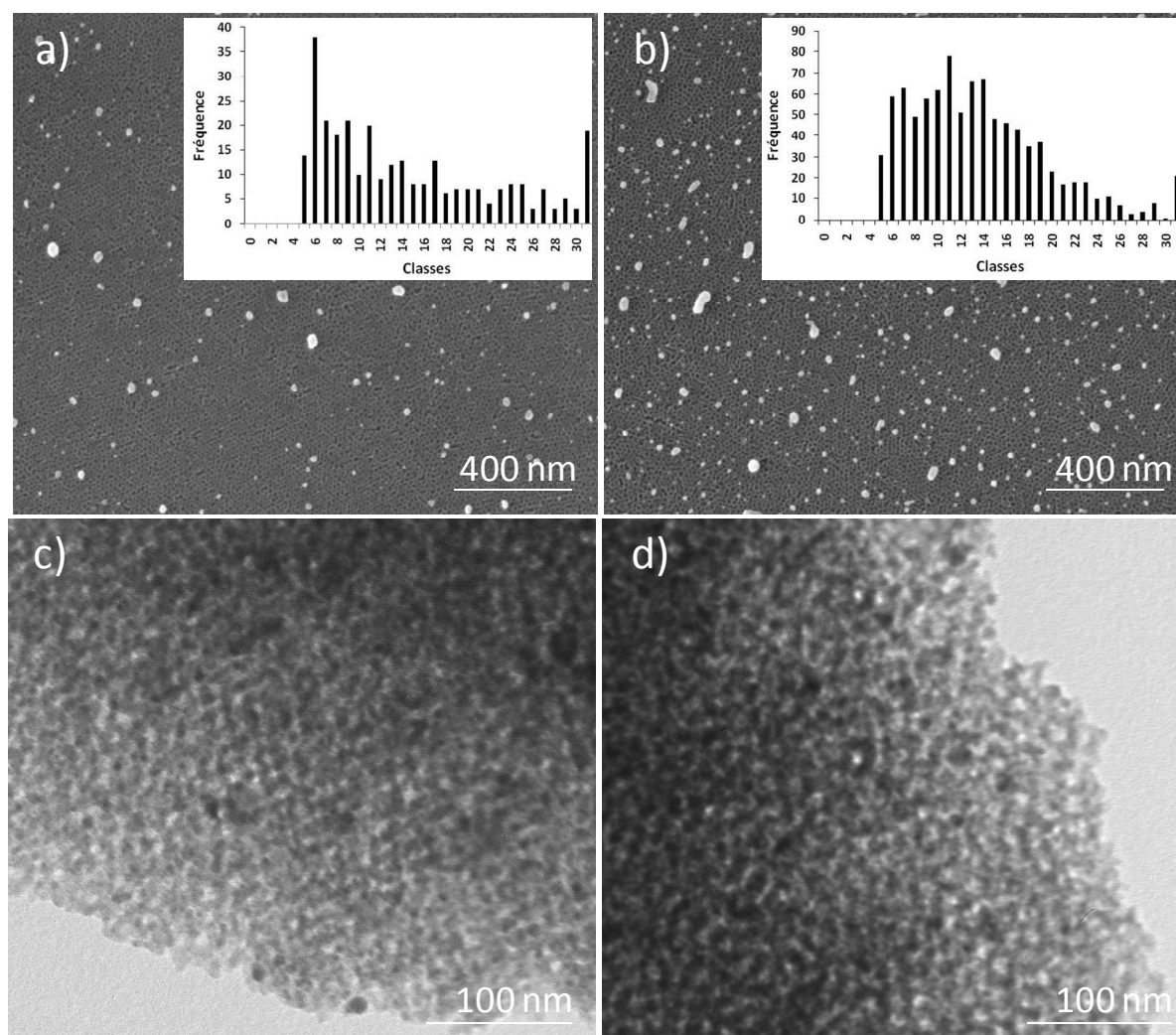
L'influence de la concentration sur la croissance des nanoparticules est clairement visualisée par la différence de couleur entre les films violet et orange obtenus respectivement à 0,05 M et 0,15 M (Figure 88). Cette différence se traduit sur le spectre UV-visible par une large bande plasmon centrée à 514 nm pour l'échantillon 0,05 M et une bande étroite centrée à 464 nm pour l'échantillon 0,15 M. Ce décalage de la bande de 50 nm vers les courtes longueurs d'onde est accompagné d'une augmentation du niveau d'absorbance à la résonance lorsque la concentration augmente (Figure 88-droite).



**Figure 88** (Gauche) Photographies des échantillons (a) TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,05M et (b) TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,15M, (Droite) Spectres UV-visible correspondant.

Pour mettre en évidence les changements spectraux, nous avons caractérisés ces films par microscopies MEB et MET. Les images MEB de la surface du film nous ont permis de voir la présence de nanoparticules d'une taille hétérogène avec un diamètre allant jusqu'à 30

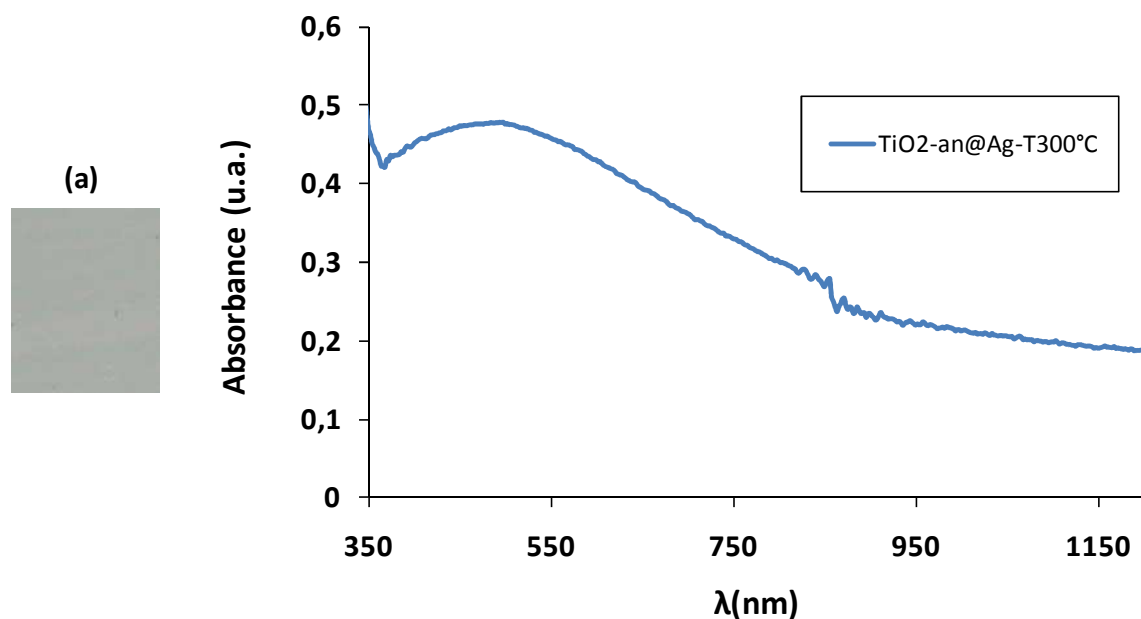
nm dans le cas de l'échantillon 0,05 M. A l'opposé, on observe des nanoparticules de distribution de taille homogène centrée à 11 nm pour l'échantillon 0,15 M avec la présence de quelques particules de taille supérieure à 20 nm. Les clichés MET de l'intérieur du film montrent la croissance de particules de diamètre compris entre 3 et 8 nm pour l'échantillon 0,15 M et entre 3 et 20 nm pour l'échantillon 0,05 M. Ces particules sont plus petites que celles présentes en surface et vue par MEB. Ces différences de taille des particules en fonction de la concentration  $\text{NaBH}_4$  ont déjà été constatées sur nos films de titane amorphe, et, sont attribuées à la différence de cinétique de croissance des nanoparticules. Cependant, on n'observe pas une diminution de l'absorption lorsque la concentration de  $\text{NaBH}_4$  augmente, ni une coloration de la solution réductrice donc on n'a pas une perte d'argent dans cette solution.



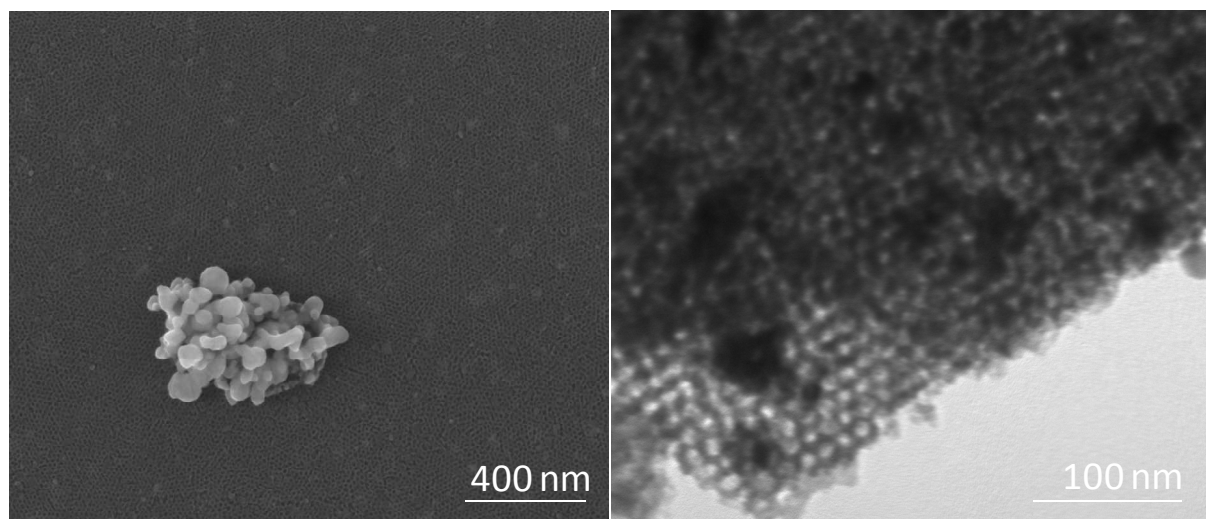
**Figure 89** Images MEB (haut) et MET (bas) des échantillons (a, c)  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-CO,05M}$  et (b, d)  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-CO,15M}$ .

### II.3.2. Croissance thermique des nanoparticules d'argent

Un échantillon imprégné par la solution ammoniacale d'argent de concentration 1,5 M a été chauffé à 300°C pendant 2 heures. Après traitement thermique, le film transparent devient de couleur grise et une large bande d'absorption apparaît dans le spectre UV-Visible. Cette largeur de bande est attribuée à une hétérogénéité des nanoparticules. Les images MET de l'intérieur du film montrent la présence de quelques particules de 6 à 9 nm de diamètres. Ces particules semblent être situées dans les pores. Des agglomérats de taille allant jusqu'à 400 nm sont présents dans le film. Certains d'entre eux sont aussi visibles à la surface du film par microscopie MEB. Ainsi, de nombreuses particules possèdent un diamètre bien supérieur au diamètre des pores. Comme pour l'échantillon amorphe, la voie thermique favorise la coalescence des particules. Elle conduit à un faible niveau d'absorbance, à une large bande SPR et à une couleur grisâtre.



**Figure 90** (Gauche) Photographies de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-T300}^\circ\text{C}$ , (Droite) Spectres UV-visible correspondant.



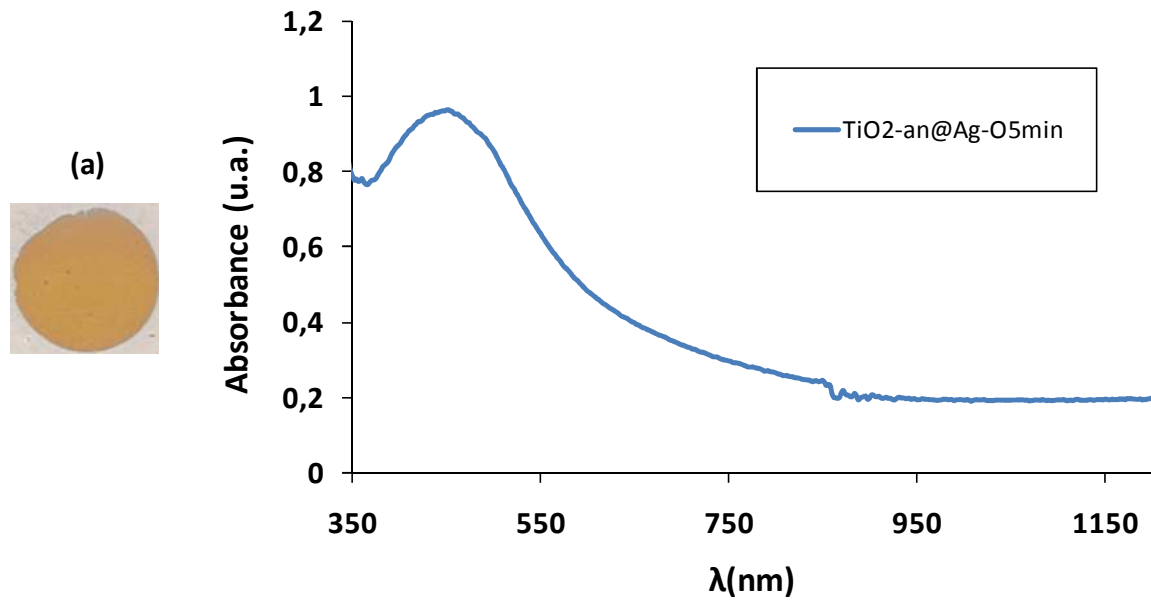
**Figure 91** Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-T300}^\circ\text{C}$ .

### II.3.3. Croissance optique des nanoparticules d'argent

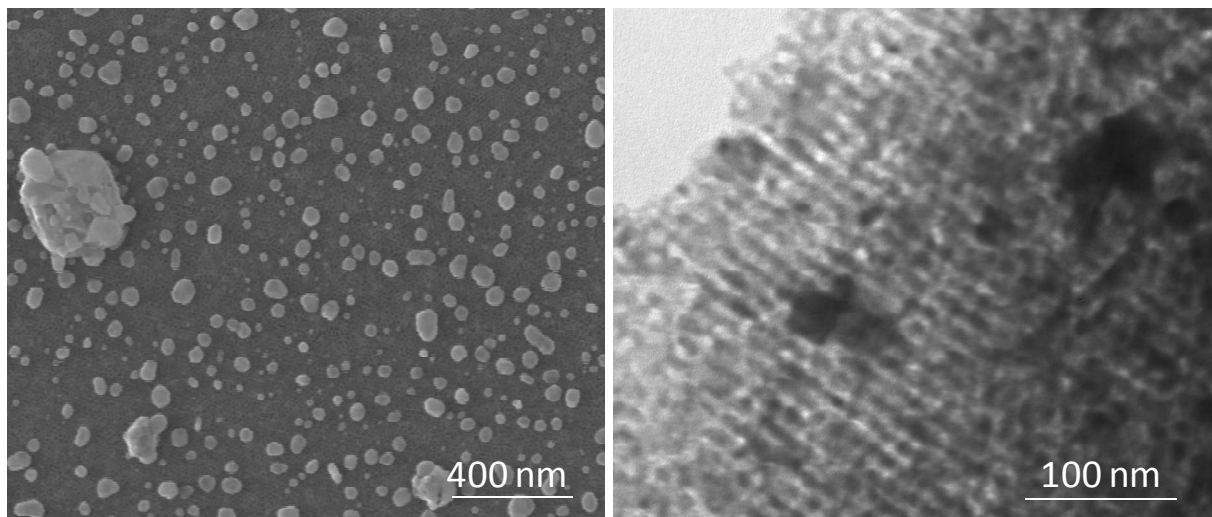
La croissance des nanoparticules d'argent dans le film de titane mésoporeux anatase a été aussi réalisée sous faisceau UV à 244 nm après imprégnation dans une solution d'argent ammoniacale de concentration 1,5 M. L'échantillon a été insolé avec une puissance de  $0,282 \text{ W.cm}^{-2}$  pendant 5 minutes. Une bande d'absorption relativement large et centrée à 458 nm apparaît, après insolation, dans le spectre d'absorption UV-visible. Cette bande est responsable de la coloration brune des échantillons.

Des images MEB et MET (Figure 93) ont été enregistrées à partir de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-O5min}$ . Ces images montrent la présence de quelques agglomérats sur la surface du film de dimension allant jusqu'à 370 nm. La taille des agglomérats à l'intérieur des films est plus petite, allant jusqu'à 80 nm. Le film contient aussi quelques particules sphériques de diamètre compris entre 6 nm et 9 nm localisés dans les pores. En revanche, la surface du film montre la présence de particules de tailles plus grosses que les pores. Leur diamètre varie entre 10 et 80 nm comme le montre l'image MEB.





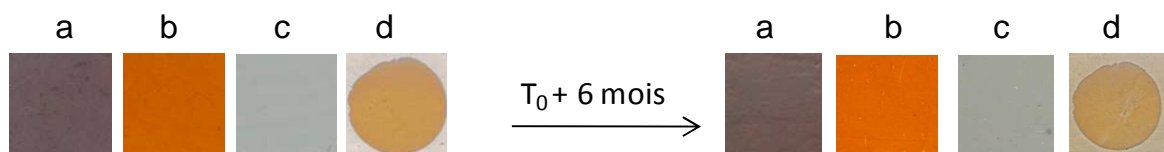
**Figure 92** (Gauche) Photographie de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-O5min}$ , (Droite) Spectres UV-visible correspondant.



**Figure 93** Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-O5min}$ .

## II.4. Stabilité des échantillons

La stabilité des échantillons anatase est montrée sur la figure 94. Ces films possèdent un comportement similaire à leurs analogues amorphes. Ils conservent également leurs couleurs après plusieurs mois.



**Figure 94** Stabilité des échantillons : (a) $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-C0,05M}$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-C0,15M}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-T300}^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-O5min}$  après 6 mois.

## II.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé des films de titane anatase de structure cubique. Ensuite, nous avons réussi à faire croître des nanoparticules d'argent dans ces films en utilisant plusieurs méthodes de réduction. Dans le cas d'un procédé lent comme le traitement thermique, il y a formation de nanoparticules de taille hétérogène. Dans le cas d'un procédé rapide comme la réduction par  $\text{NaBH}_4$  ou la réduction optique, il y a formation de petites particules distribuées d'une façon homogène dans la matrice. En augmentant la concentration de  $\text{NaBH}_4$ , les NP formées sont plus petites et l'intensité d'absorption est plus grande. Dans ce cas, cette augmentation ne provoque pas une perte d'argent dans la solution réductrice. De plus, il y a formation de grosses particules avec le procédé optique. La couleur des films après chaque type de réduction est stable au cours du temps à la température ambiante et dans l'obscurité.

## III. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude détaillée sur l'effet de plusieurs procédés de réduction sur la formation de nanoparticules d'argent dans des films minces mésoporeux  $\text{TiO}_2$  amorphe et anatase et sur leurs changements de couleur a été reportée. Selon la méthode de réduction, la distribution de taille des NP ainsi que leur localisation dans la profondeur du film est différente conduisant ainsi à des couleurs différentes du film. Dans le cas d'un procédé de réduction lent, comme la décomposition thermique du sel d'argent, des nanoparticules moins nombreuses et plus hétérogènes sont formées. Dans ce cas, la taille des NP n'est pas limitée à la taille nanopores. A contrario, la réduction chimique très rapide avec le  $\text{NaBH}_4$  conduit à des nanoparticules plus petites, et à une distribution plus étroite de la taille des NPs. Ces dernières sont en outre majoritairement concentrées dans le voisinage proche de l'interface film-air. Néanmoins, la distribution des NP est très dépendante de la concentration  $\text{NaBH}_4$ . Plus la concentration en  $\text{NaBH}_4$  augmente, plus la réduction est rapide et plus petites sont les NP. La réduction induite par laser avec la lumière UV conduit également à de petites nanoparticules homogènes dans le cas de l'échantillon amorphe. Dans le cas de l'échantillon anatase, la présence de quelques agglomérats est aussi observée. Dans chaque cas, les distributions des NP sont suffisamment différentes pour donner des films de couleurs différentes et pour conduire à différents comportements photochromiques. L'étude de ces comportements en fonction de la couleur et de la distribution initiale des particules est détaillée dans le chapitre suivant.



# **CHAPITRE IV**

## **COMPORTEMENT**

### **PHOTOCHROMIQUE DES FILMS**

#### **DE TITANE MESOSTRUCTURES**

##### **TiO<sub>2</sub>/AG**

---



## Chapitre IV Comportement photochromique des films de titane mésostructurés TiO<sub>2</sub>/Ag

Le photochromisme multicolore dans les films composites TiO<sub>2</sub>/Ag a été observé pour la première fois en 2003 [206]. Ce phénomène apparaît lorsque les nanoparticules d'argent sont en interaction avec la lumière visible monochromatique. En effet, la présence d'un ensemble inhomogène de nanoparticules dans ces matrices se traduit par la présence d'une large bande plasmon qui couvre le domaine du spectre visible. L'échantillon prend alors une couleur brune. L'illumination d'un tel échantillon à l'aide d'une lumière monochromatique dont le spectre appartient à sa bande plasmon provoque une réduction de son absorption au voisinage de la longueur d'onde de l'illuminant. En raison de ce trou dans la bande d'absorption inhomogène, la région illuminée devient pratiquement de la même couleur que l'illuminant. Ce changement de couleur est dû à une oxydation sélective des particules qui absorbent cette longueur d'onde. Cette oxydation provient de l'excitation des électrons présents à la surface de ces nanoparticules et à leur stabilisation au sein de la matrice qui permet la désorption d'Ag<sup>+</sup>. L'oxydation durable des NP résulte de la séparation des charges entre les NP d'Ag et le semi-conducteur de type n qu'est le TiO<sub>2</sub>. La hauteur de la barrière de Schottky est suffisamment basse pour que les électrons excités soient promus du niveau de Fermi de l'argent vers la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>. Ces électrons sont ensuite transférés vers les molécules d'oxygène adsorbées au sein de la matrice qu'ils réduisent en O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Un des principaux inconvénients de ces films est que leurs couleurs se sont souvent montrées instables au cours du temps en l'absence de traitements chimiques spécifiques, et ce en raison du transfert d'électrons de la surface des NP excitées vers le TiO<sub>2</sub> ou vers l'O<sub>2</sub>.

Dans ce chapitre, nous étudions les effets de trois procédés de réduction sur le comportement photochromique des nanoparticules d'argent créés dans des films mésoporeux d'oxyde de titane amorphe ou de structure cubique anatase. Ces derniers sont imprégnés par du nitrate d'argent ammoniacal, puis traités optiquement, chimiquement ou thermiquement pour réduire l'argent et former des nanoparticules métalliques avec différentes distributions de taille, comme a été détaillé dans le chapitre III. Après insolation par une lumière laser visible, le comportement des films nanocomposites TiO<sub>2</sub>/Ag est représenté. Nous démontrons la dépendance du comportement vis-à-vis de nombreux paramètres tels l'intensité lumineuse reçue par l'échantillon, la longueur d'onde d'excitation, le temps d'exposition à la lumière incidente. Nous caractérisons les variations spectrales, les changements de couleur ainsi que

la déformation et l'oxydation des NP sous des illuminations visibles. L'effet de la polarisation du laser, ainsi que la réversibilité du processus photochromique sont aussi présentés.

## **I. Les films de titane amorphe mésoporeux à structure désordonnée**

Dans la présente partie, nous reportons les résultats de l'étude du comportement photochromique des films de titane amorphe contenant le nitrate d'argent, et réduits par différentes méthodes. Le comportement photochromique est observé en mesurant les changements d'absorbance induits par l'exposition à différentes raies laser visibles. Les spectres d'absorbance sont mesurés sous incidence normale en lumière polarisée, parallèlement ou perpendiculairement à la polarisation du laser visible  $E_L$ .

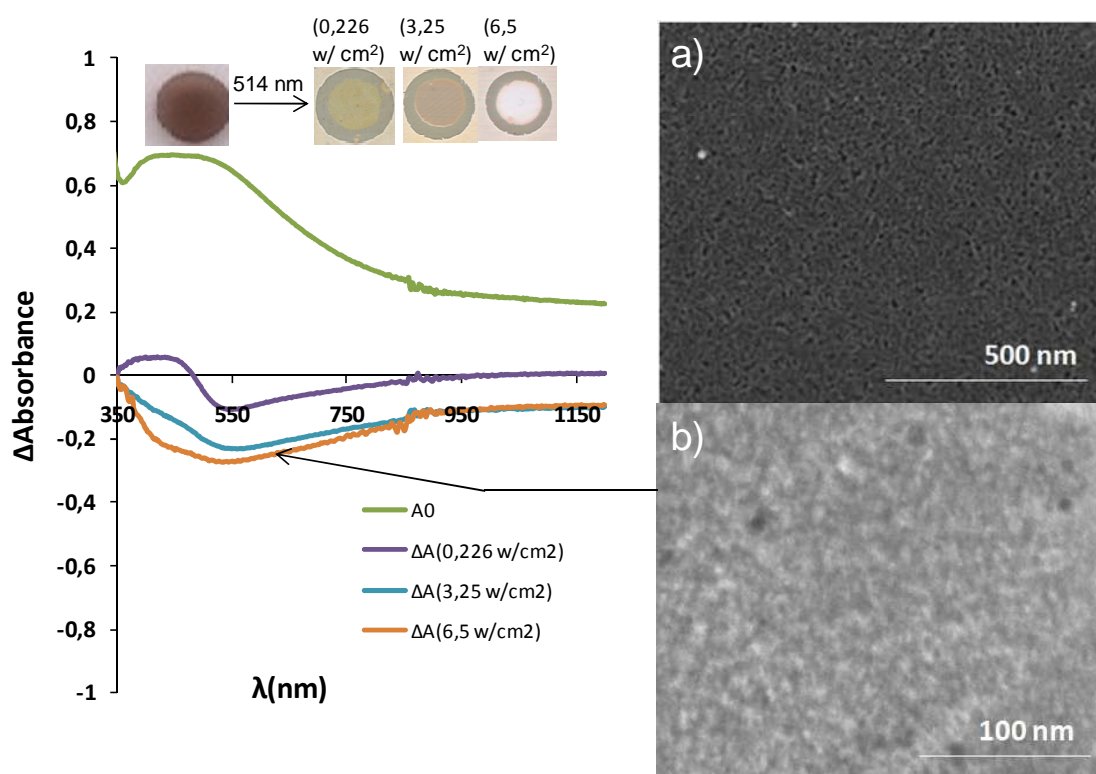
### **I.1. Photochromisme des films de titane traités optiquement**

#### **I.1.1. Effet de l'intensité lumineuse d'insolation**

Nous commençons notre étude par l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min traité optiquement (Chapitre III § I.3.3). Cet échantillon de couleur brune présente une large bande plasmon centrée à 500 nm qui correspond à une large distribution de taille des particules. D'après la figure 81, les images MEB et MET du film avant insolation montrent une large distribution de taille de nanoparticules d'un diamètre de 5 à 28 nm principalement concentrées dans le haut et à la surface du film. La figure 95 montre l'évolution du spectre d'absorbance (sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement à  $E_L$ ) de l'échantillon exposé à un faisceau laser vert émettant à  $\lambda = 514$  nm en présence de l'oxygène de l'air. L'échantillon a été insolé pendant 90 minutes en utilisant des intensités lumineuses différentes: 0,226; 3,25 et 6,5 W/cm<sup>2</sup>.

Après insolation de l'échantillon avec une faible intensité lumineuse ( $I = 0,226$  W/cm<sup>2</sup>), le film initialement brun devient de la même couleur que l'illuminant, car la lumière d'excitation n'est pas absorbée, mais réfléchie (ou transmise). La figure 95 montre une diminution modérée de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation (514 nm), accompagnée d'une augmentation de l'absorbance vers 400 nm. Ces résultats sont cohérents avec la diminution l'absorbance à la longueur d'onde de l'illuminant qui a été rapportée par Ohko et al. [206]. Ce trou spectral a été interprété comme résultant de l'oxydation sélective de nanoparticules dont la bande SPR est centrée sur la longueur d'onde incidente. En outre, l'augmentation du niveau d'absorbance aux faibles longueurs d'onde peut résulter de la

recombinaison des ions Ag<sup>+</sup> avec les électrons de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> après diffusion, conduisant à la formation de petites nanoparticules. Pour des intensités supérieures au W/cm<sup>2</sup>, on remarque une diminution de l'absorbance à la longueur d'onde, accompagnée d'une autre diminution vers 410 nm. La profondeur et la largeur du trou spectral augmentent avec l'intensité du laser, jusqu'à une intensité de 6,5 W/cm<sup>2</sup>. La couleur du film s'estompe légèrement après insolation à 3,25 W/cm<sup>2</sup>, et une décoloration de l'échantillon est observée après insolation à 6,5 W/cm<sup>2</sup>. Dans ce cas, l'absorbance diminue à un niveau très faible, deux fois plus petit que le niveau initial. Le blanchiment du film après exposition au laser a déjà été signalé par Crespo-Monteiro et al. [209] sur des films mésoporeux Ag/TiO<sub>2</sub> réduits optiquement à 244 nm. Ce blanchiment du film est associé à l'oxydation des nanoparticules d'argent et la réduction considérable de leur nombre. Les images MEB et MET (Figure 95-a et 95-b) confirment que la présence de nanoparticules d'argent est fortement diminuée après insolation à 6,5 W/cm<sup>2</sup>.



**Figure 95** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min avant et après insolation à 514 nm pendant 90 minutes avec différentes puissances du laser (0,226; 3,25 et 6,5 W/cm<sup>2</sup>) et couleurs correspondantes de l'échantillon. Images MEB et MET de l'échantillon après (a, b) insolation à 6,5 W/cm<sup>2</sup>.

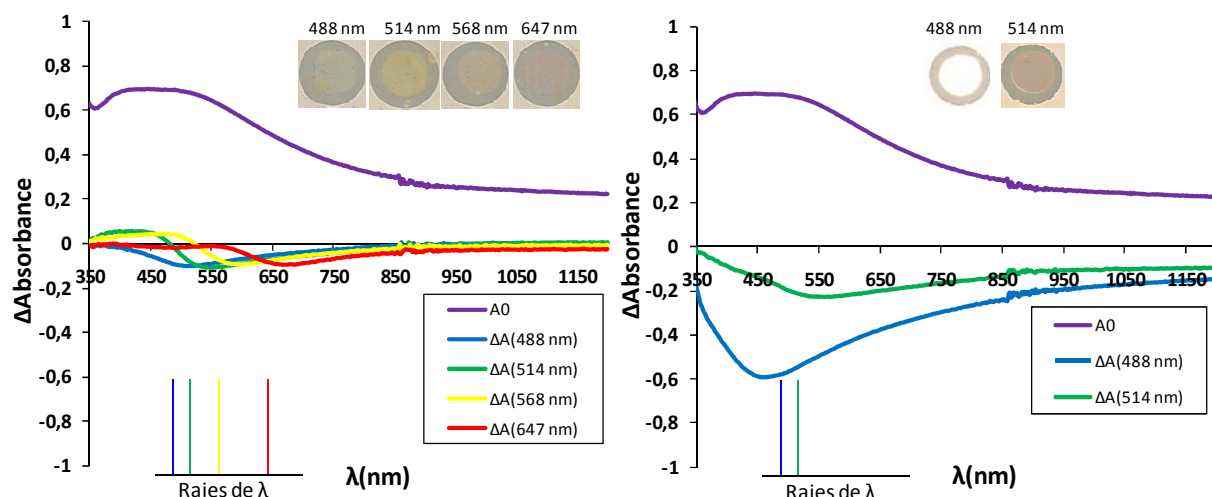
Une caractéristique spécifique de la présente expérience est la non sélectivité du processus d'oxydation à forte énergie déposée. Cette oxydation dépend donc de l'énergie lumineuse reçue par l'échantillon. Cette dépendance a déjà été observée par Okumu et al.



[213]. Ils ont démontré que l'amplitude du trou spectral (à la longueur d'onde d'excitation), obtenu après insolation à  $\lambda = 532$  nm pendant 1 min, augmente linéairement avec la puissance du laser, jusqu'à une intensité de  $1,5 \text{ W/cm}^2$ . La largeur du trou reste cependant limitée. La saturation est observée lorsque la puissance dépasse  $5 \text{ W/cm}^2$ . Dans notre cas, l'utilisation des intensités de quelques  $\text{W/cm}^2$  avec une insolation à  $\lambda = 514$  nm permet de créer un large trou spectral qui s'élargit, et dont la profondeur augmente avec l'intensité lumineuse déposée sur l'échantillon. Ce résultat signifie que toutes les NP d'argent ont tendance à être oxydées. Plusieurs explications peuvent être impliquées. Premièrement, la plupart des nanoparticules d'argent dans et sur le film sont très petites (inférieures à 10 nm de diamètre), et ces petites nanoparticules ont une bande SPR centrée à la même longueur selon la théorie de Mie. Ainsi, on peut supposer que la plupart des NP absorbent la lumière laser incidente uniformément et s'oxydent simultanément. Néanmoins, la caractérisation MEB de la surface du film après le blanchiment montre également la disparition des larges NP initialement observées (Figure 95-a). Certaines d'entre elles dont la bande SPR est élargie et chevauche la longueur d'onde d'excitation peuvent absorber partiellement le photon laser et être oxydées. Par ailleurs, en raison de la concentration élevée des NP près de l'interface film-air, le transfert d'énergie des NP absorbantes peut conduire à un réchauffement global du film, ce qui pourrait aider à l'oxydation des grosses NP [231].

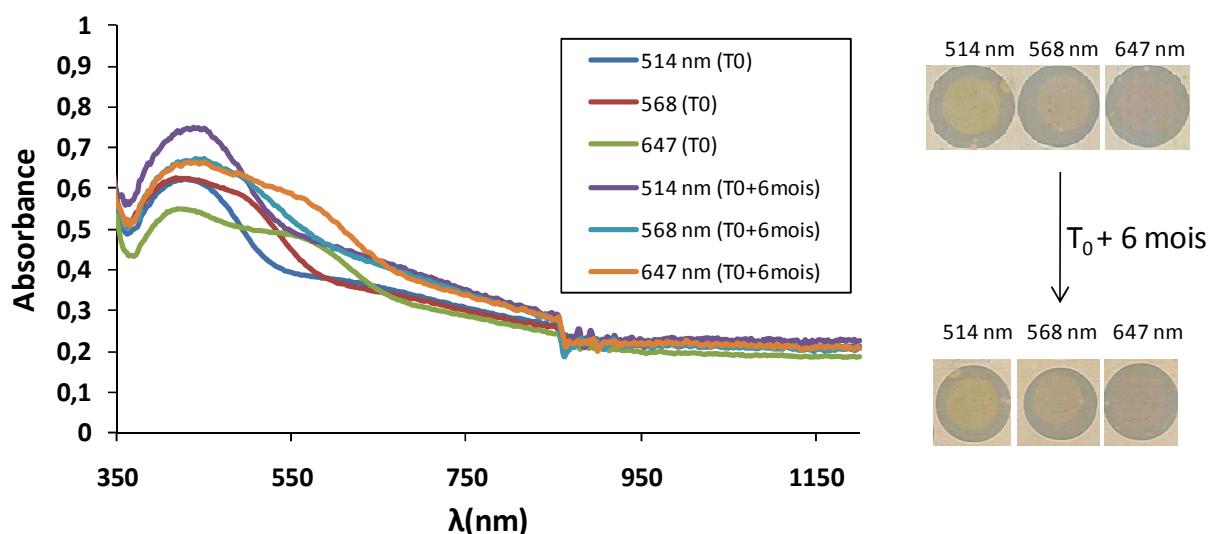
### I.1.2. Effet de la longueur d'onde d'excitation

L'influence de la longueur d'onde d'illumination a été ensuite étudiée. Pour des faibles intensités lumineuses ( $I = 0,226 \text{ W/cm}^2$ ), l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min a été insolé par des lumières monochromatiques visibles opérant à  $\lambda = 488$  nm, 514 nm, 568 nm et 647 nm. La figure 96-a montre les variations spectrales (sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement à  $E_L$ ) et les couleurs induites par l'illumination. Après insolation du film pendant 90 minutes, on observe des trous spectraux aux longueurs d'onde d'excitation et le film devient vert. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [205]. Dans le cas des illuminations jaune et verte, une légère augmentation de l'absorbance est observée pour des courtes longueurs d'onde, probablement due à la formation des NP (combinaison entre les ions  $\text{Ag}^+$  et des électrons dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>).



**Figure 96** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O5min}$  avant (A0) et après insolation à différentes longueurs d'onde avec a) une faible puissance du laser ( $0.226 \text{ W/cm}^2$ ) ou b) une forte puissance du laser ( $3.25 \text{ W/cm}^2$ ), et couleurs correspondantes de l'échantillon.

Le trou spectral et la couleur persistent pendant plusieurs mois après arrêt de l'insolation comme le montre la figure 97 et les spectres gardent la même allure. Néanmoins une augmentation de l'absorbance est observée, probablement due à la réduction de l'argent par la lumière du jour.



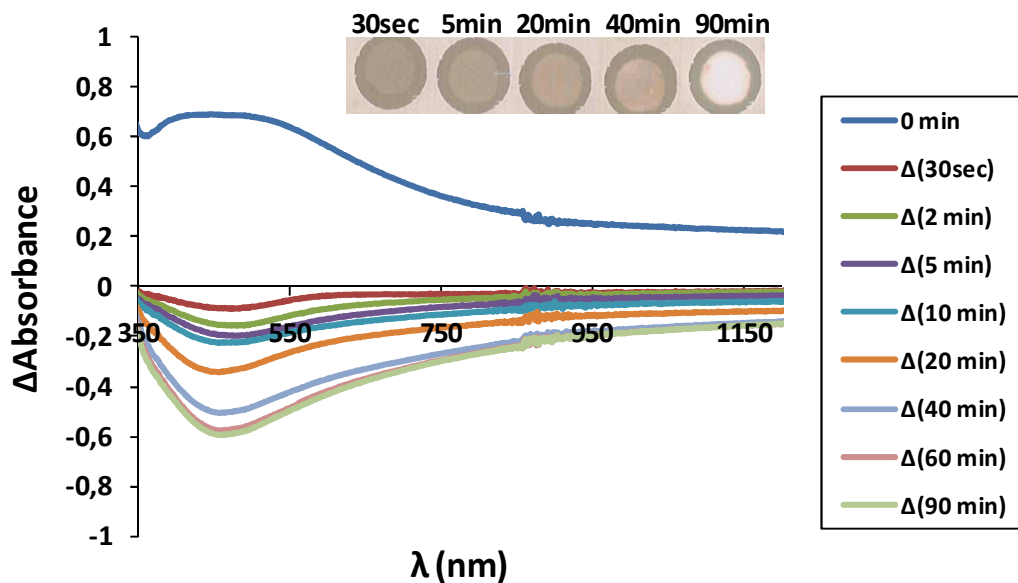
**Figure 97** Stabilité des spectres et couleurs de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-O5min}$  insolés à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser ( $0.226 \text{ W/cm}^2$ ) après 6 mois de l'insolation.

L'influence de la longueur d'onde d'excitation est également montrée pour des fortes intensités lumineuses ( $I = 3.25 \text{ W/cm}^2$ ). La figure 96-b montre la formation d'un trou spectral après insolation avec une lumière monochromatique bleue ou verte pendant 90 min. La profondeur et la largeur du trou augmentent lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue. Dans ce cas, le blanchiment du film est plus intense. Ainsi, une insolation à  $\lambda = 514 \text{ nm}$  avec la même intensité lumineuse entraîne une oxydation plus lente que celle obtenue à  $\lambda = 488$

nm. Nous devons doubler l'intensité lumineuse pour pouvoir arriver au même blanchiment et à la même diminution de l'absorbance. Cela signifie que les échantillons sont plus sensibles aux grandes énergies des faisceaux lasers.

### I.1.3. Effet du temps d'exposition

Dans le but d'étudier l'influence du temps d'exposition, le film mésostructuré TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min a été exposé à un faisceau laser bleu de  $\lambda = 488$  nm. L'intensité lumineuse reçue par l'échantillon est de  $3,25 \text{ W/cm}^2$ . Le temps d'exposition varie de 30 secondes à 90 minutes. Comme le montre la figure 98, la couleur du film disparaît progressivement jusqu'à blanchiment après 90 min d'exposition à la lumière monochromatique bleue. Cette figure montre l'évolution de la différence d'absorbance (delta) par rapport au spectre initial de la couche enregistré sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement à  $E_L$ . On remarque que l'amplitude de la bande plasmon diminue progressivement à 480 nm avec le temps d'exposition et atteint un niveau cinq fois plus petit que le niveau initial après 90 min d'insolation. La largeur du trou spectral augmente avec le temps d'exposition jusqu'à l'oxydation de la quasi-totalité des nanoparticules. A partir de 20 min d'insolation, la diminution de l'absorbance est observée dans toutes les zones visible et proche infrarouge.

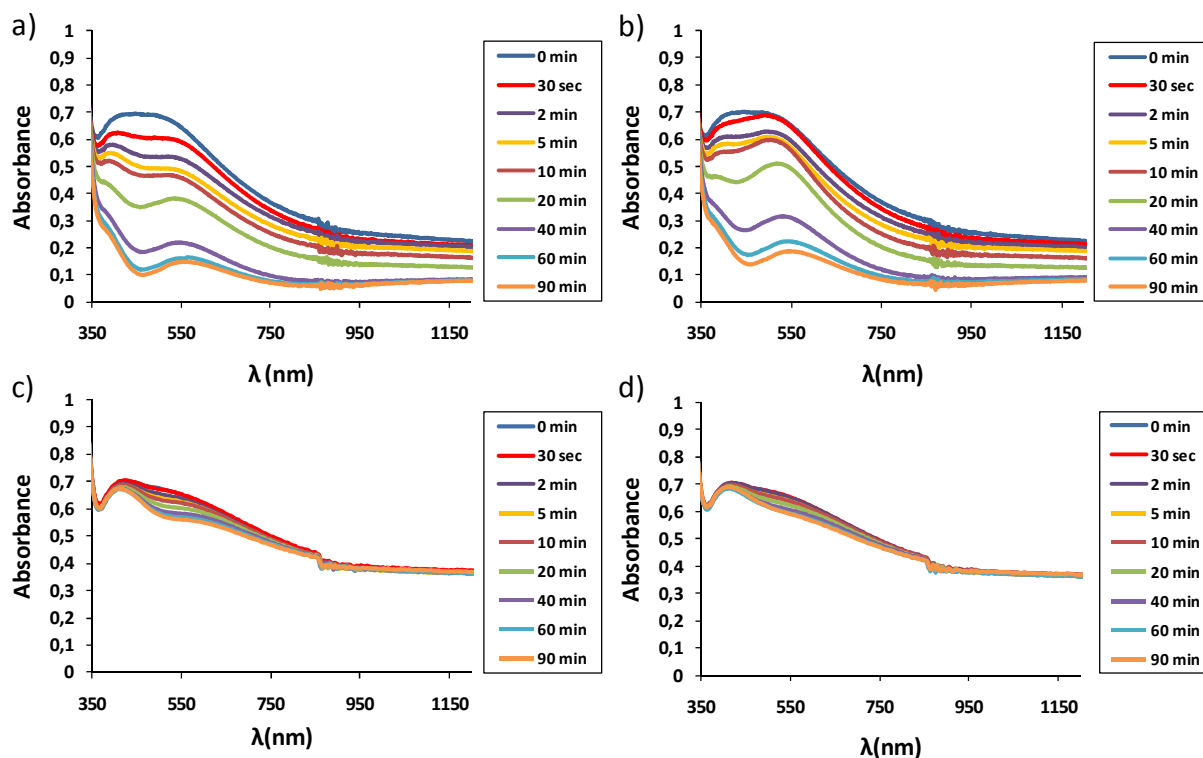


**Figure 98** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min insolé à 488 nm ( $3,25 \text{ W/cm}^2$ ) en fonction du temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.

#### I.1.4. Effet de la polarisation

La figure 99 montre les spectres d'absorbance des échantillons mesurés sous incidence normale en lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement à la polarisation du laser  $E_L$ . L'illumination est réalisée par un faisceau laser bleu émettant à 488 nm pour des temps d'exposition allant de 30 sec à 90 min ( $I = 3,25 \text{ W/cm}^2$  ou  $0,226 \text{ W/cm}^2$ ). Avant illumination à 488 nm, le spectre est exactement le même quel que soit l'état de la polarisation de la lumière utilisée pour les mesures spectrales. Donc, la population des nanoparticules obtenue après réduction optique est isotrope. Après illumination avec une forte intensité lumineuse, la bande initialement large se divise en deux bandes centrées à environ 400 nm et 540 nm dont l'amplitude diminue progressivement avec le temps d'exposition. Par ailleurs, cette diminution est plus rapide pour une lumière polarisée parallèlement à la polarisation laser (Figure 99-a) que pour une polarisation perpendiculaire (Figure 99-b). La population des nanoparticules devient donc légèrement anisotrope dès les premières secondes de l'illumination. Cette anisotropie demeure pendant l'illumination laser.

La biréfringence des films denses de TiO<sub>2</sub>/Ag après l'exposition à la lumière polarisée a déjà été rapportée par Matsubara et al. [204] et a été attribuée à la croissance des nanotubes d'argent sur la surface du film. Ces nanotubes ne sont pas visibles sur nos échantillons. Les images MEB et MET ne montrent pas non plus d'autres signes d'anisotropie. Toutefois, selon la théorie de Gans, le léger décalage observé entre les spectres enregistrés avec une lumière polarisée parallèlement à la polarisation laser et ceux avec une polarisation perpendiculaire peut provenir d'une légère anisotropie des petites particules (légèrement ellipsoïdales), c'est à dire d'une différence entre les longueurs des petits et grands axes de l'ordre de 1 nm ou moins. Nous supposons donc qu'une telle anisotropie apparaît durant l'illumination visible en raison de la présence des NP ayant un petit axe orienté parallèlement à la polarisation du laser.



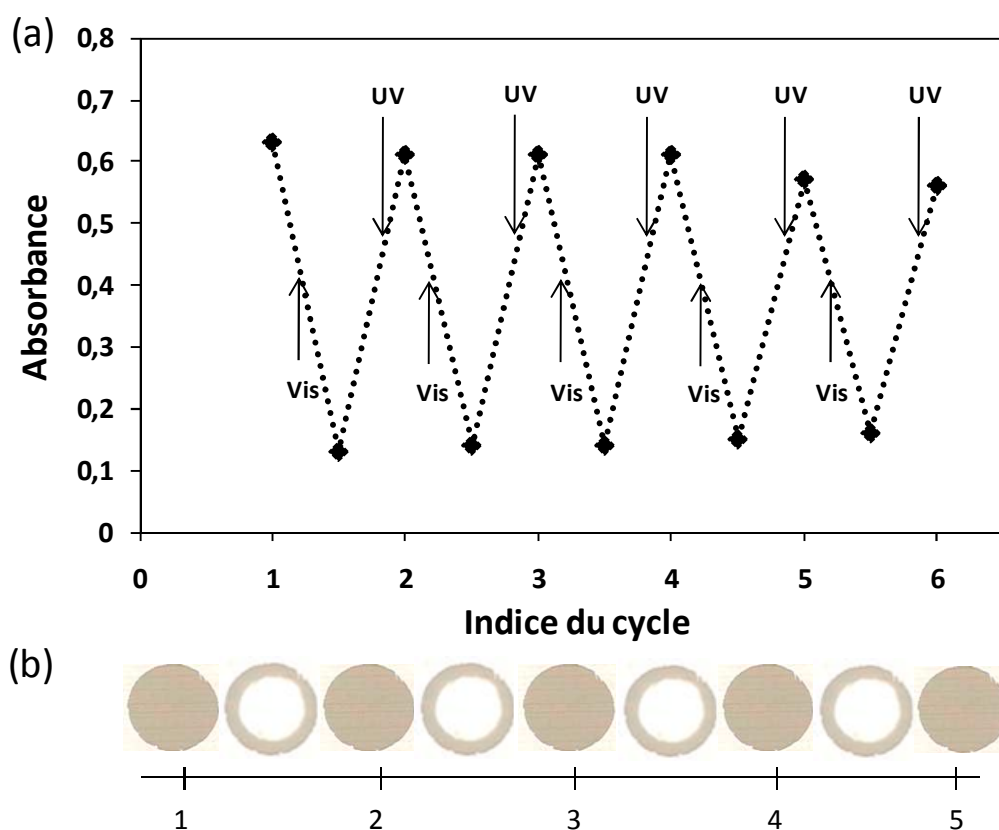
**Figure 99** Spectres d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a, c) ou perpendiculairement (b, d) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps et à différentes intensités (3,25 W/cm<sup>2</sup> et 0,226 W/cm<sup>2</sup> respectivement).

Pour des faibles intensités lumineuses, on observe une diminution de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation qui est proportionnelle avec le temps d'illumination. Comme précédemment, l'échantillon devient légèrement biréfringent après insolation avec une lumière laser polarisée. En effet, la longueur d'onde et l'amplitude à la résonance sont plus faibles pour une lumière incidente polarisée parallèlement à la polarisation du laser. Ce petit décalage spectral entre les deux polarisations parallèle (Figure 99-c) et perpendiculaire (Figure 99-d) peut également résulter d'une anisotropie des NP ayant un petit axe orienté parallèlement à la polarisation du laser. Notons que l'effet de la polarisation du laser est plus marqué à des fortes intensités du faisceau.

### I.1.5. Cycle photochromique

Des cycles de coloration-décoloration ont ensuite été réalisés sur l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min en éclairant successivement le film en lumière UV et en lumière bleue monochromatique. La variation du niveau d'absorbance à 488 nm en fonction du nombre de cycles photo-réduction/ photo-oxydation est montrée sur la figure 100. Une diminution spectrale est d'abord créée par insolation du film avec une lumière bleue monochromatique à  $\lambda = 488$  nm pendant 30 minutes. L'intensité lumineuse reçue par l'échantillon est de 7,07

W/cm<sup>2</sup>. Cette insolation permet d'exciter et d'oxyder toutes les NP et par conséquent de blanchir l'échantillon. Après sa décoloration, l'échantillon regagne sa coloration brune par insolation de 5 minutes avec une lumière UV à  $\lambda = 244$  nm (0,282 W.cm<sup>-2</sup>). Cette insolation permet de retrouver l'état initial du film et de restaurer la valeur initiale de l'absorbance à cause de la photo-réduction de l'argent photooxydés. Nous remarquons une bonne reproductibilité de l'absorbance à 488 nm lors des cycles de photo-réduction / photo-oxydation même après le sixième cycle. Ce résultat est similaire à celui rapporté dans la littérature par Ohko et al. [206] à ceci près que ce dernier a utilisé une lumière polychromatique blanche pour décolorer les films de titane.



**Figure 100** Variation de l'absorbance à 488 nm du film TiO<sub>2</sub>-am@Ag-O5min lors de cycles illuminations UV/bleue réalisées sous air, et couleurs correspondantes de l'échantillon.

## I.2. Photochromisme des films de titane traités chimiquement

### I.2.1. Photochromisme à forte intensité lumineuse

#### I.2.1.1. Insolation à 488 nm

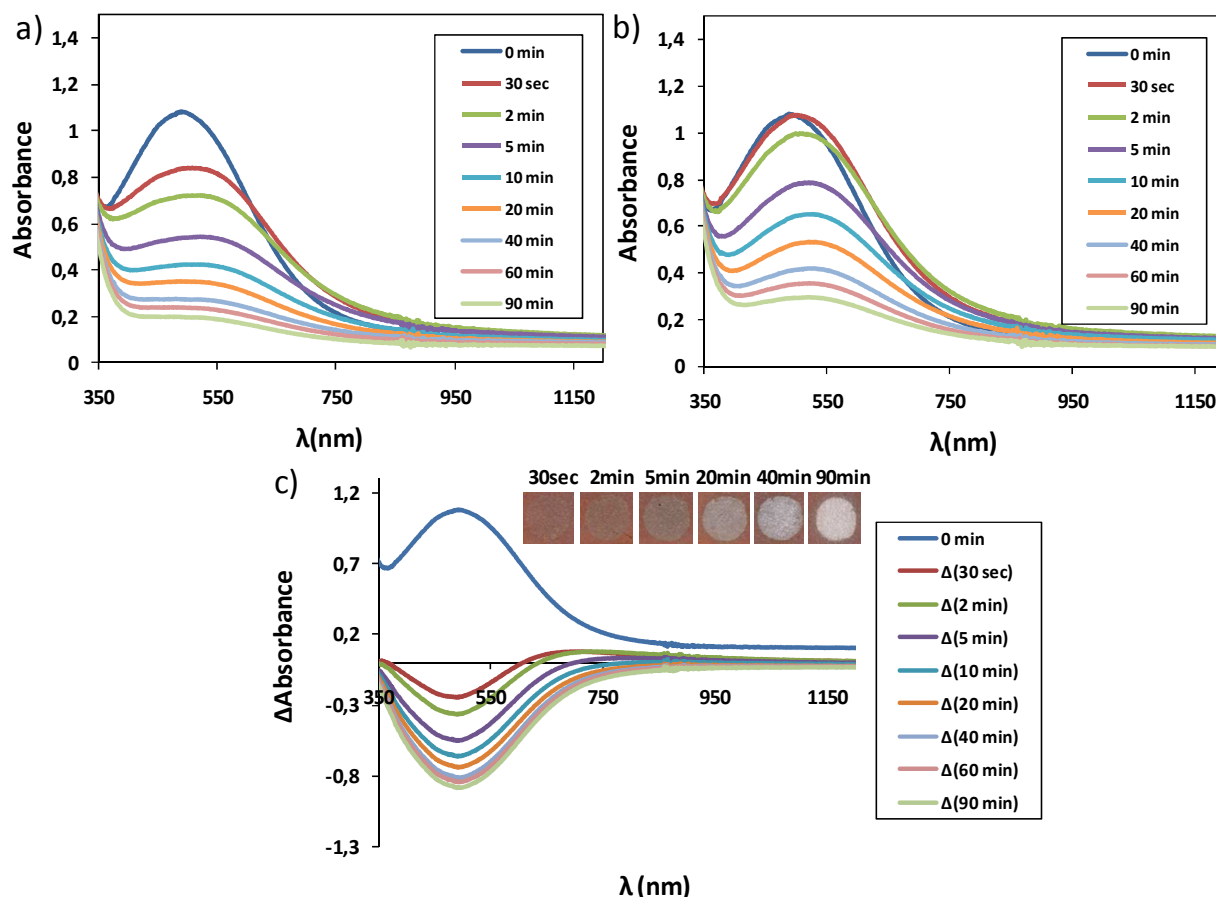
Les films mésostructurés issus de la réduction chimique (Chapitre III § I.3.1.3) sont étudiés. Dans un premier temps, le film rouge-violet TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,05M est exposé à un faisceau laser bleu émettant à 488 nm en présence de l'oxygène de l'air. L'intensité lumineuse

reçue par l'échantillon est de 3,25 W/cm<sup>2</sup>. Le temps d'exposition varie de 30 secondes à 90 minutes. La figure 101-a montre l'évolution du spectre d'absorption (enregistré sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement à la polarisation du laser E<sub>L</sub>) avec le temps d'exposition. Avant insolation, cet échantillon possède une bande d'absorbance plus étroite et plus élevée que celle de l'échantillon traité optiquement. Comme pour ce dernier, on remarque une diminution progressive de l'absorbance (niveau minimal après 90 minutes) avec le temps d'insolation. Un léger décalage de la bande SPR vers les grandes longueurs d'onde est aussi observé lorsqu'on augmente le temps d'insolation. Pour des petits temps d'exposition, le décalage vers le rouge provoque une augmentation du niveau d'absorbance aux grandes longueurs d'onde (typiquement vers 600 nm), et une diminution aux faibles longueurs d'onde. Selon Matsubara et al. [202], ces variations spectrales peuvent résulter du fait qu'il peut y avoir dissolution des particules absorbant à 488 nm mais que les ions argent générés par cette dissolution ont pu faire grossir d'autres particules environnantes qui n'étaient pas excitées par cette lumière à 488 nm. À partir de 20 min d'exposition, l'absorbance diminue dans la zone visible et dans le proche IR, et atteint un niveau très faible après 90 min d'insolation.

Pour étudier l'effet de l'insolation sur la polarisation des particules, des spectres sont enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée perpendiculairement à la polarisation du laser E<sub>L</sub> (Figure 101-b). Une biréfringence de l'échantillon est observée après insolation. La longueur d'onde et l'amplitude à la résonance sont plus faibles pour une lumière incidente polarisée parallèlement à la polarisation du laser. Les deux spectres polarisés ont tendance à s'effondre à un bas niveau de l'absorbance. Les nanoparticules initialement isotropes (les spectres étant identiques quelle que soit la polarisation) deviennent anisotropes dès les premières secondes de l'illumination, comme pour l'échantillon optique. Cette légère anisotropie demeure pendant l'illumination laser, mais n'augmente pas avec le temps d'exposition.

La figure 101-c montre la variation d'absorbance par rapport au spectre initial de l'échantillon enregistré sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement à la polarisation du laser E<sub>L</sub>. Après insolation laser, un trou est observé à la longueur d'onde d'illumination sur le spectre différentiel dont la largeur et la profondeur augmente avec le temps d'exposition. La coloration initialement rouge-violette du film disparaît progressivement jusqu'au blanchiment du film après 90 min d'insolation. Les changements de couleur et la diminution de résonance de plasmon de surface peuvent être attribués à l'oxydation totale de nanoparticules d'argent. En comparaison avec les travaux précédents

rapportés sur le photochromisme multicolore des films de TiO<sub>2</sub> [202][205], les bandes SPR mesurées sur nos échantillons mésoporeux après réduction chimique du sel d'argent sont similaires ou plus larges. Dans ces articles, les intensités incidentes sont faibles (typiquement quelques mW/cm<sup>2</sup>) et les films obtenus deviennent de la même couleur que l'illuminant après l'exposition. Dans notre cas, l'utilisation des intensités de quelques W/cm<sup>2</sup> avec une insolation à  $\lambda = 488$  nm permet d'oxyder la plupart des NP, même avec une lumière monochromatique, et, de blanchir l'échantillon confirmant le rôle de l'intensité lumineuse.

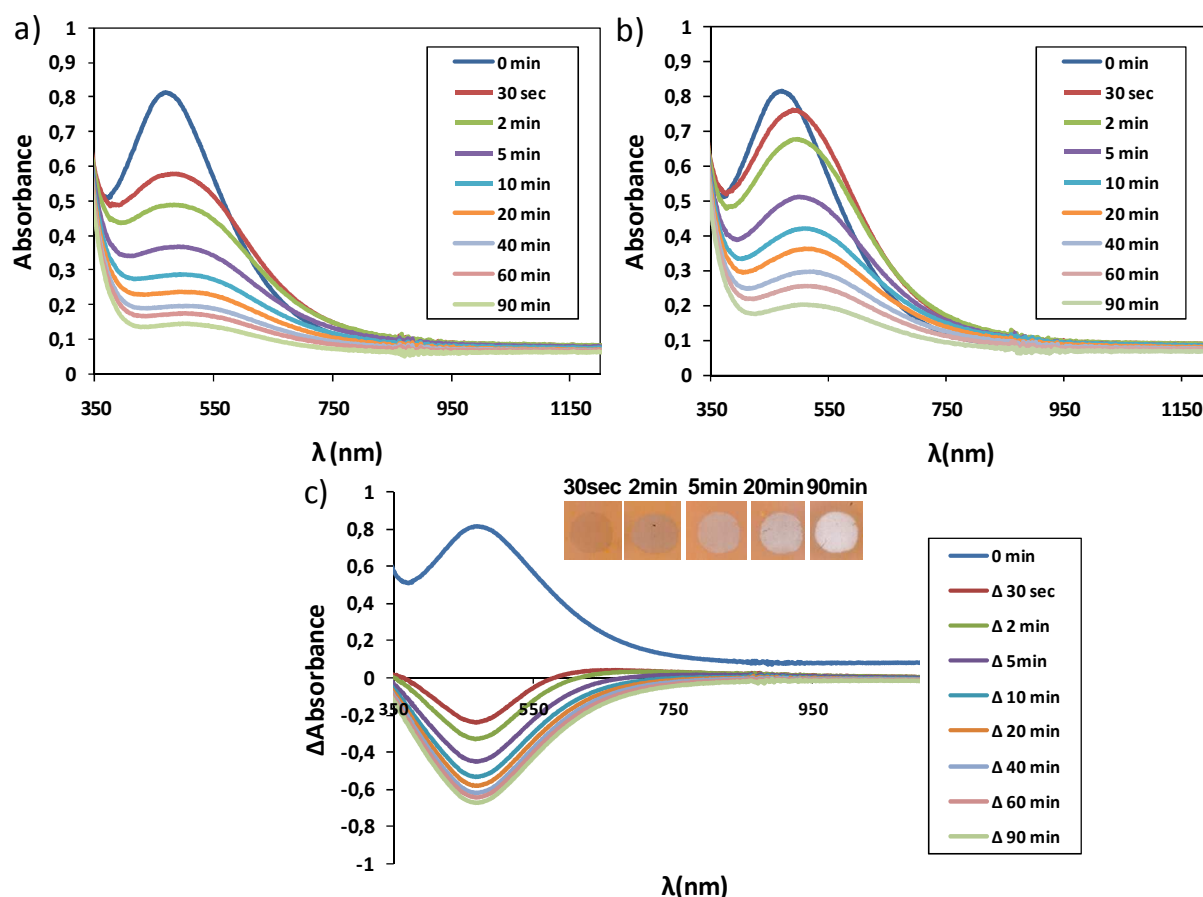


**Figure 101** Spectres d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag- C0,05M enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps ( $I = 3,25$  W/cm<sup>2</sup>). c) Evolution de la différence d'absorbance avec le temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.

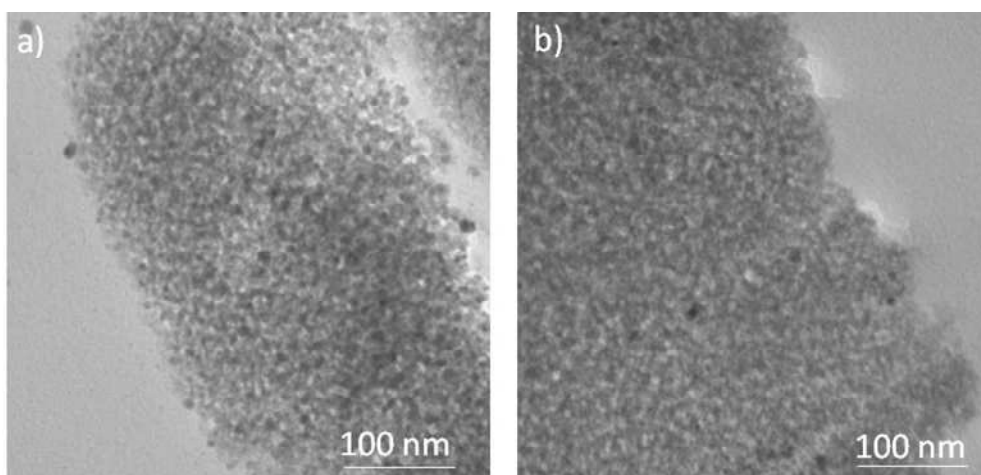
Le film mésostructuré traité chimiquement avec une plus forte concentration de NaBH<sub>4</sub> et de couleur orange TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,15M (Chapitre III § I.3.1.3) est aussi exposé à un faisceau laser bleu émettant à 488 nm avec une intensité de 3,25 W/cm<sup>2</sup> avec un temps d'exposition variant de 30 secondes à 90 minutes. Les spectres enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement et perpendiculairement à  $E_L$  sont représentés respectivement sur les figures 102-a et 102-b. La différence d'absorbance obtenue avec la polarisation parallèle entre l'échantillon insolé et l'échantillon non insolé par la lumière bleue



monochromatique est représentée sur la figure 102-c. On remarque que l'échantillon orange TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,15M présente un comportement photochromique similaire à l'échantillon rouge violet TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,05M. Dans les deux cas, la couleur disparaît progressivement jusqu'au blanchiment de l'échantillon après 90 minutes d'insolation. Ce blanchiment est associé à une diminution significative du nombre de particules après insolation (Figure 103). En effet, on constate la disparition des petites particules à l'intérieur et en surface du film : elles absorbent uniformément le rayon laser incident et s'oxydent simultanément. En plus, un décalage vers le rouge de la bande SPR est observé avec l'augmentation du temps d'exposition, accompagné d'une diminution de l'absorbance aux petites longueurs d'onde et d'une augmentation de l'absorbance aux grandes longueurs d'onde. Une anisotropie de la population des NP est aussi observée durant l'illumination.



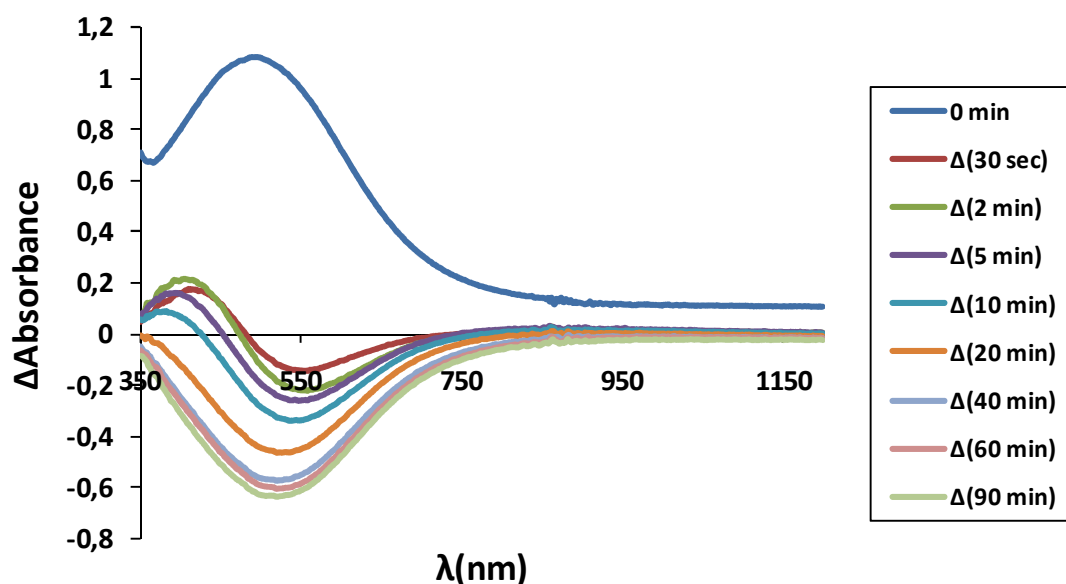
**Figure 102** Spectres d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag- C0,15M enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps ( $I = 3,25 \text{ W/cm}^2$ ). c) Evolution de la différence d'absorbance avec le temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.



**Figure 103** Images MET de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$  après insolation à  $3,25 \text{ W/cm}^2$  pendant 2 min (a) et 90 min (b).

#### **I.2.1.2. Insolation à 514 nm**

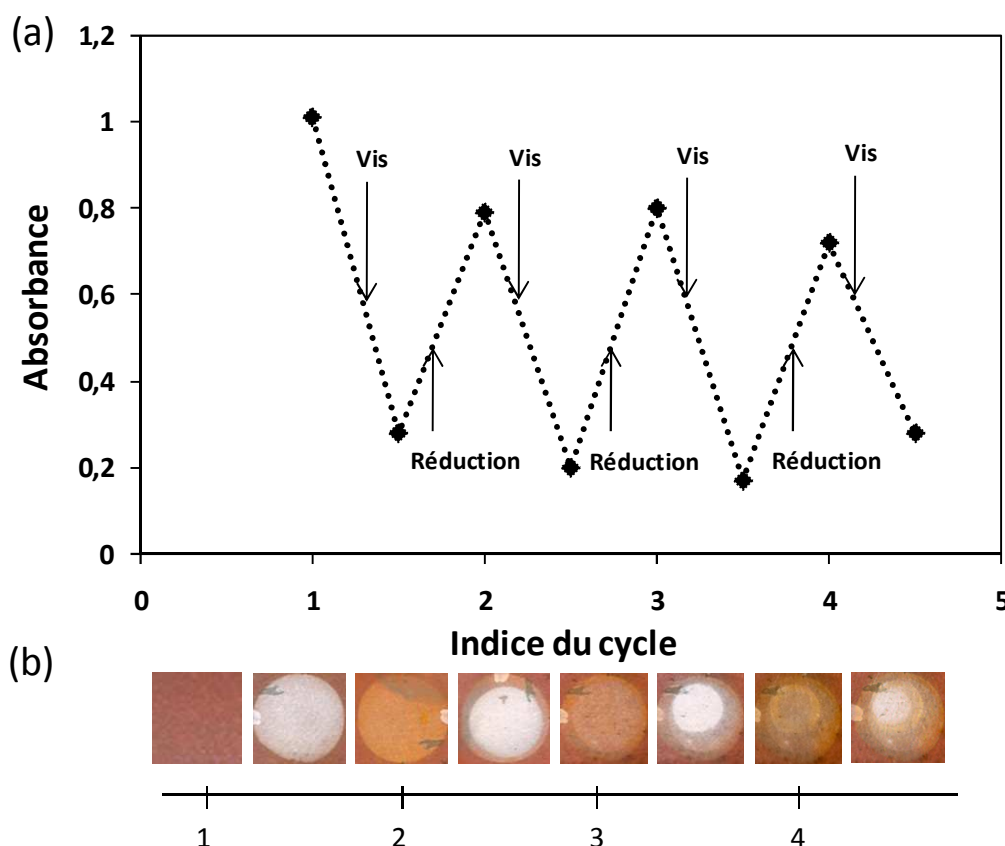
Nous avons insolé l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$  à 514 nm pendant des temps variant de 30 sec à 90 min. L'intensité lumineuse utilisée est de  $6,5 \text{ W/cm}^2$ . Sa valeur est le double de l'intensité utilisée à 488 nm, cette intensité étant insuffisante pour blanchir l'échantillon. Pour des temps d'illumination courts (de 30 sec à 10 min), on observe une diminution de l'absorbance dans le domaine des grandes longueurs d'onde (vers 550 nm) et une augmentation de l'absorbance dans le domaine des petites longueurs d'onde (vers 380 nm). En plus, un décalage vers le bleu du trou d'absorbance est observé lorsque le temps d'insolation augmente (Figure 104). Cette observation est due à une oxydation des grosses nanoparticules qui éclatent pour former des petites nanoparticules provoquant une augmentation de l'absorbance dans le bleu. A partir de 20 minutes, il y a oxydation des particules résonantes dans tout le domaine des longueurs d'onde se traduisant par une diminution de l'absorbance dans tout le spectre. Cependant, la diminution de la bande est plus faible que celle dans le cas de l'insolation à 488 nm, même en doublant l'intensité lumineuse. Cette observation confirme que l'échantillon est plus sensible aux fortes énergies déposées. L'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$  a un comportement similaire.



**Figure 104** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,05M insolé à 514 nm (à 6,5 W/cm<sup>2</sup>) en fonction du temps d'insolation.

#### 1.2.1.3. Cycle photochromique

La reproductibilité du cycle photochromique de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-C0,05M traité chimiquement a été étudiée. La variation du niveau d'absorbance à la résonance en fonction du nombre de cycles réduction chimique/ photo-oxydation est montrée sur la figure 105. Les conditions utilisées sont les suivantes: les réductions successives ont été obtenues par trempage de l'échantillon dans une solution aqueuse de NaBH<sub>4</sub> 0,05 M pendant 1 minute, les oxydations successives consistant à insoler l'échantillon à 488 nm avec une intensité de 2,82 W/cm<sup>2</sup> pendant 2 heures. Le niveau d'absorbance de l'échantillon à 488 nm après chaque étape est montré sur la figure 105. Les résultats démontrent la reproductibilité du processus photochromique dans les quatre cycles. Cependant, on peut noter une légère atténuation de la couleur de la couche au cours des cycles (Figure 105). Cette diminution est probablement due à une diffusion d'ions Ag<sup>+</sup> dans la solution réductrice lors de chaque traitement chimique. Comme montré par Battie et al. [232], le traitement rapide avec un réducteur fort comme le NaBH<sub>4</sub> conduit en effet à la migration d'argent vers la surface du film et aussi vers la solution.

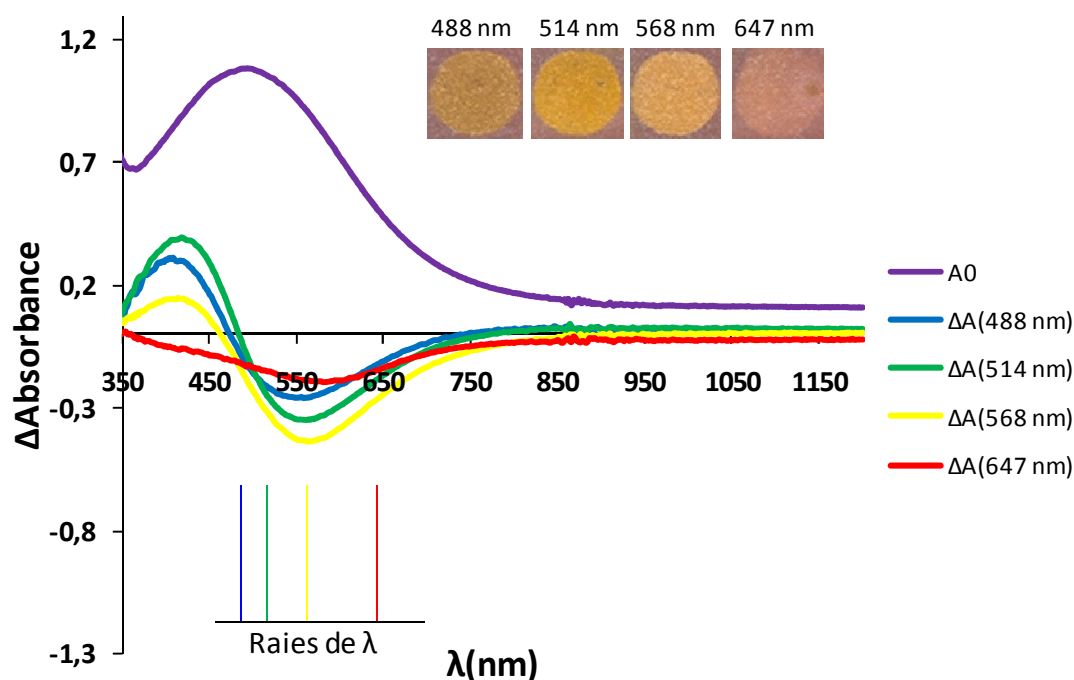


**Figure 105** Variation de l'absorbance à 488 nm du film  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$  lors de cycles réduction chimique/ illumination bleue réalisées sous air, et couleurs correspondantes de l'échantillon.

### I.2.2. Photochromisme à faible intensité lumineuse

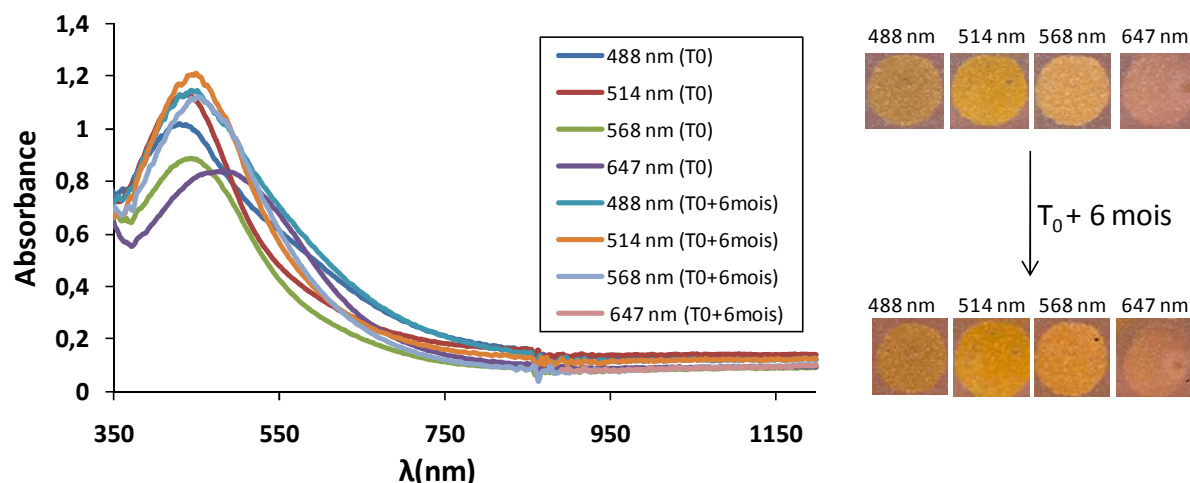
L'étude du comportement photochromique à faible intensité lumineuse de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$  a été réalisé en l'insolant par des lumières monochromatiques visibles opérant à  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $514 \text{ nm}$ ,  $568 \text{ nm}$  et  $647 \text{ nm}$  pendant 90 min. L'intensité lumineuse reçue par l'échantillon est de  $0,226 \text{ W/cm}^2$ . La figure 106 montre les variations spectrales provoquées par l'illumination. Après insolation du film avec une lumière visible jaune ( $\lambda = 568 \text{ nm}$ ) ou rouge ( $\lambda = 647 \text{ nm}$ ), on observe un trou d'absorbance à la longueur d'onde d'excitation. Dans ce cas, l'échantillon devient de la même couleur que l'illuminant. Ce comportement est essentiellement le même que celui reporté dans la littérature [205]. Donc, les nanoparticules d'argent réduites chimiquement présentent aussi un comportement de photochromisme multicolore dans les films de titane mésoporeux amorphe. Toutefois, lorsque les échantillons sont insolés par une lumière visible bleue ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) ou verte ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ), le trou d'absorbance est créé à proximité de la longueur d'onde d'insolation (vers  $568 \text{ nm}$ ) et non à la longueur d'onde d'insolation. Ainsi, l'échantillon devient de couleur jaune et pas de couleur bleue ou verte. Dans le cas des illuminations bleue, verte et jaune, une augmentation de l'absorbance a été observée dans la région des courtes longueurs d'onde du spectre UV-

visible. Ces changements spectraux reflètent l'oxydation des grosses particules conduisant à la diminution du nombre des grosses nanoparticules et l'augmentation du nombre de petites nanoparticules.



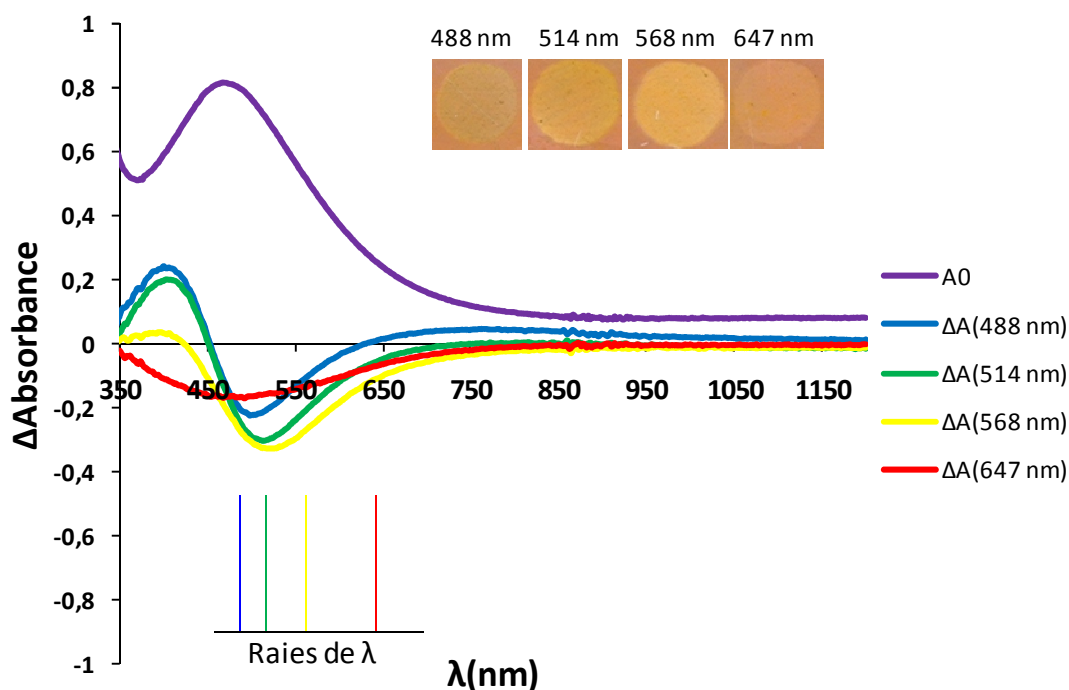
**Figure 106** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$  avant (A0) et après insolation pendant 90 min à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser ( $0,226 \text{ W/cm}^2$ ) et couleurs de l'échantillon.

Comme pour l'échantillon traité optiquement, le trou spectral et la couleur persistent pendant plusieurs mois après arrêt de l'insolation comme le montre la figure 107. Les spectres gardent la même allure, néanmoins l'absorbance augmente légèrement en raison de la réduction des ions d'argent par la lumière du jour.



**Figure 107** Stabilité des spectres et couleurs de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$  insolés à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser ( $0,226 \text{ W/cm}^2$ ) après 6 mois de l'insolation.

Cette étude a été aussi réalisée pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$ , qui a été insolé par des lumières monochromatiques visibles pendant 90 min opérant à  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $514 \text{ nm}$ ,  $568 \text{ nm}$  et  $647 \text{ nm}$ . Les variations spectrales provoquées par l'insolation sont montrées sur la figure 108. Le comportement de cet échantillon est exactement le même que celui de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$ . Pour des longueurs d'onde jaune ou rouge, l'échantillon devient de la même couleur que l'illuminant. Alors que pour des longueurs d'onde bleue ou verte, l'échantillon devient de couleur jaune.



**Figure 108** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$  avant (A0) et après insolation pendant 90 min à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser ( $0,226 \text{ W/cm}^2$ ) et couleurs de l'échantillon.

Ces résultats montrent que le blanchiment des films réduits chimiquement ou optiquement n'est possible qu'à partir d'une énergie absorbée seuil permettant d'oxyder les particules présentes.

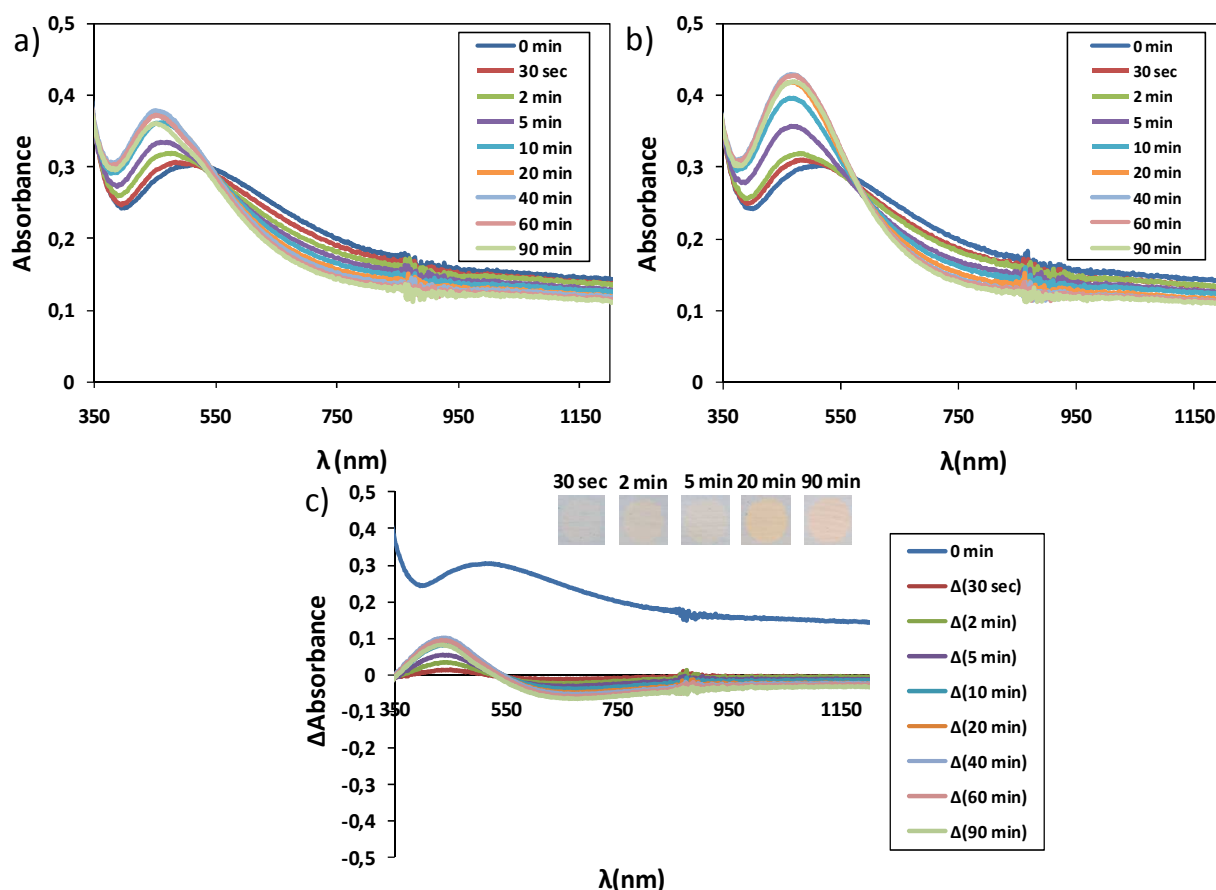
### I.3. Photochromisme des films de titane traités thermiquement

#### I.3.1. Photochromisme à forte intensité lumineuse

##### I.3.1.1. Insolation à 488 nm

Le comportement photochromique de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-T300}^\circ\text{C}$  (Chapitre III § I.3.2) réduit thermiquement a aussi été étudié. Cet échantillon possède le spectre (Figure 78) le plus large et l'absorbance la plus faible par rapport aux échantillons issus des autres procédés de réduction. Les NP sont plus hétérogènes en taille avec la présence de grands agrégats. Pour étudier son comportement photochromique, le film a été insolé à 488 nm pour des temps compris entre 30 secondes et 90 minutes. L'intensité lumineuse reçue par l'échantillon est de  $3,25 \text{ W/cm}^2$ . La variation du spectre d'absorption en fonction du temps d'insolation (sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement à  $E_L$ ) est représentée figure 109-a. D'après le spectre, la bande SPR se décale vers le bleu et se rétrécit après insolation. Ce décalage vers les courtes longueurs d'onde est accompagné d'une augmentation

du niveau d'absorbance dans la région bleue (vers 450 nm), et d'un trou d'absorbance dans la région rouge (vers 600 nm), comme le montre la figure 109-c qui illustre la variation du delta d'absorbance par rapport au spectre initial de la couche. Après 90 minutes d'insolation, le film initialement gris ne blanchit pas, mais devient de couleur orange. Ce changement de couleur et ce décalage vers le bleu sont provoqués par la diminution de taille des grandes NP et la formation de nombreuses petites NP. Selon la théorie de Mie, la réduction de la taille des NP conduit à un décalage vers le bleu, mais aussi à une diminution de l'absorbance. L'augmentation du niveau d'absorbance expérimentale près de 450 nm doit donc être liée à une augmentation du nombre des petites NP. Ces NP peuvent être formées à partir des ions Ag<sup>+</sup> libérés par les grandes NP excitées ou issues de la fragmentation des agglomérats. Donc, même si les NP sont oxydées, la grosse taille des agrégats présents à l'intérieur du film avant insolation peut justifier le non blanchiment des films du fait de leur oxydation partielle et non totale. Un effet de polarisation est aussi observé sur ces films au cours de l'illumination (Figure 109-b).

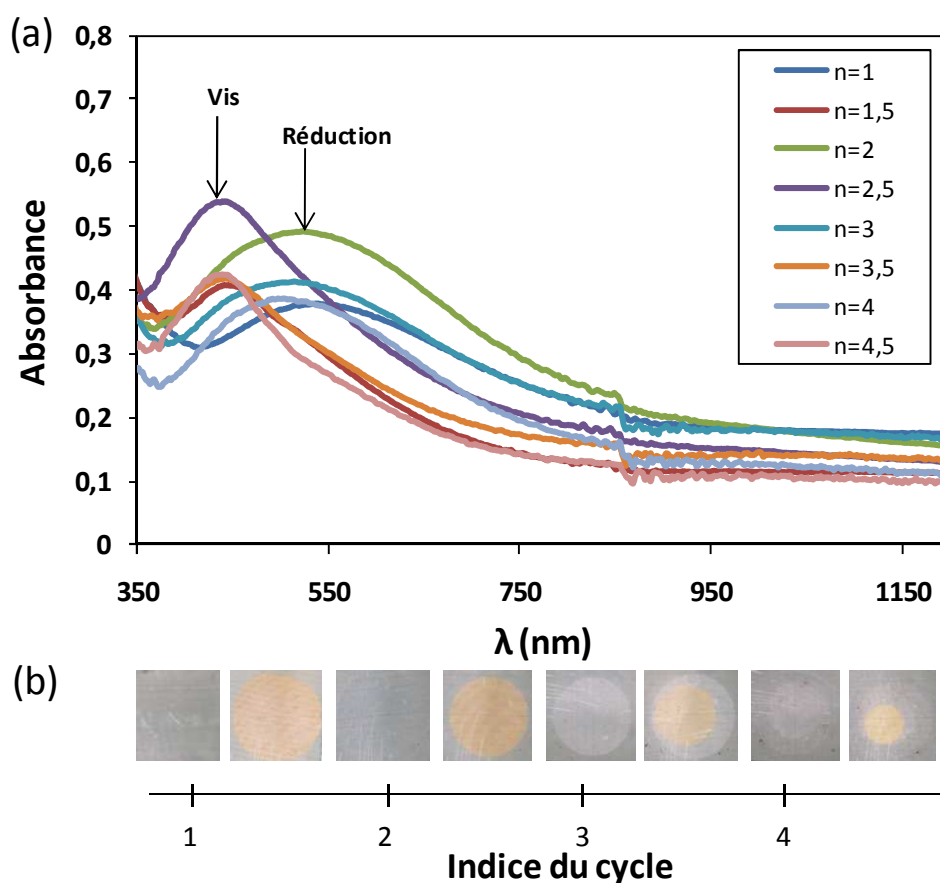


**Figure 109** Spectres d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag- T300°C enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps ( $I = 3,25 \text{ W/cm}^2$ ). c) Evolution de la différence d'absorbance avec le temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.



### 1.3.1.2. Cycle photochromique

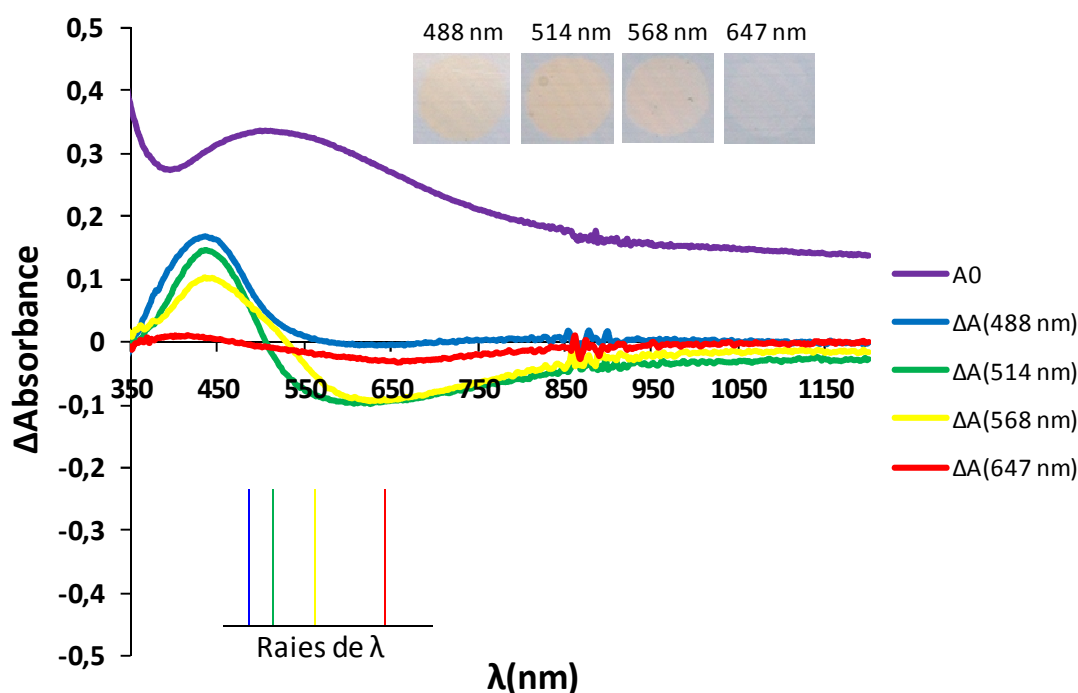
Les cycles photochromiques de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-T300°C ont été réalisés en traitant successivement le film par une lumière monochromatique bleue à  $\lambda = 488$  nm pendant 2 heures et par un chauffage à 300°C pendant 2 heures. L'intensité lumineuse reçue par l'échantillon est de 2,82 W/cm<sup>2</sup>. La figure 110-b montre un changement de couleur qualitativement reproductible lors des cycles de photo-oxydation/ réduction thermique. Durant le deuxième cycle de réduction, les spectres d'absorbance UV-visible montrent une augmentation remarquable de l'absorbance (Figure 110-a). Cette augmentation est provoquée par la réduction incomplète des ions d'argent durant le premier cycle. Durant les quatre cycles, les films avant et après insolation sont respectivement de couleurs grise et orange : le spectre UV-visible présente, avant insolation, une bande plasmon localisée à la même longueur d'onde (527 nm), cette bande se décale vers le bleu et à la même longueur d'onde (456 nm) après insolation.



**Figure 110** (a) Changement du spectre UV-visible du film TiO<sub>2</sub>-am@Ag-T300°C insolé à 488 nm durant 4 cycles photochromiques avec  $n$  = indice du cycle. (b) Couleurs correspondantes de l'échantillon.

### I.3.2. Photochromisme à faible intensité lumineuse

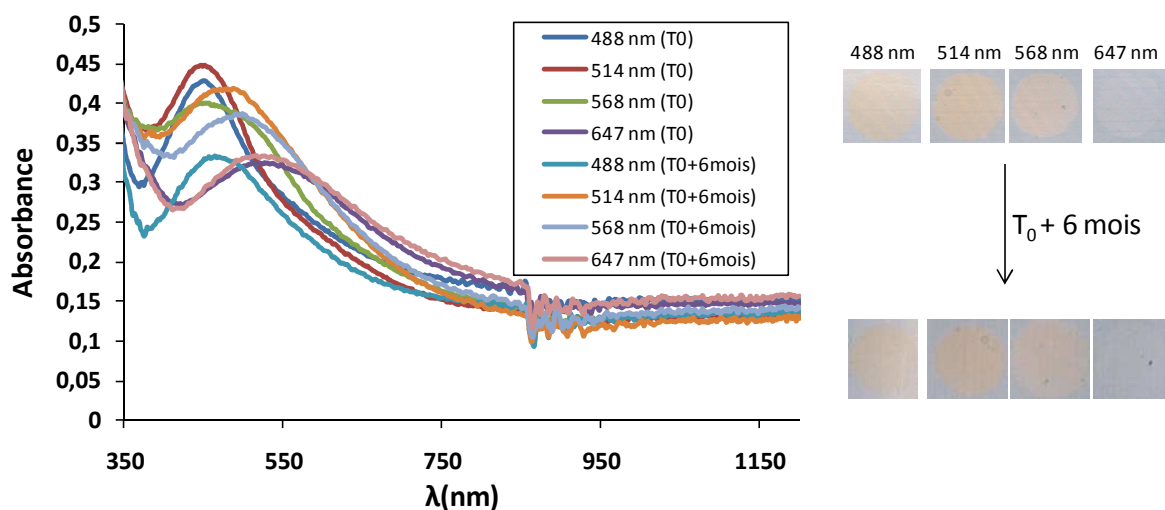
L'étude du comportement photochromique à faible intensité lumineuse de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-T300°C a été réalisée en l'insolant par des lumières monochromatiques visibles opérant à  $\lambda = 488$  nm, 514 nm, 568 nm et 647 nm ( $I = 0,226$  W/cm<sup>2</sup>, 90 min). Dans ce cas, le comportement photochromique est différent des échantillons traités optiquement et chimiquement. Les changements de couleur et les variations spectrales provoquées par l'insolation sont montrés sur la figure 111. On remarque que l'échantillon devient orange après insolation avec des lumières monochromatiques bleue, vert et jaune, et, reste gris après insolation avec une lumière rouge. Comme dans le cas d'une forte intensité lumineuse, une fragmentation des gros agrégats est à l'origine d'une augmentation de l'absorbance dans la région des courtes longueurs d'onde. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution de l'absorbance dans la région des grandes longueurs d'onde à cause de l'oxydation des grosses nanoparticules. Cette diminution est inaperçue dans le cas de l'insolation bleue. Néanmoins, notre échantillon semble être inerte vis-à-vis de l'insolation rouge, dans ces conditions expérimentales.



**Figure 111** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-T300°C avant (A0) et après insolation pendant 90 min à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser (0,226 W/cm<sup>2</sup>) et couleurs de l'échantillon.

La stabilité des photoinscriptions de l'échantillon traité thermiquement a été aussi étudiée pour différentes longueurs d'onde. A contrario des échantillons traités optiquement et chimiquement, on observe une diminution de l'absorbance à 488 nm, 514 nm et 568 nm.

Cette diminution est probablement due à une oxydation des nanoparticules par la lumière du jour. Par ailleurs, on remarque un décalage du spectre qui est plus important pour l'échantillon insolé à 514 et 568 nm. Le spectre reste intact pour une insolation à 647 nm. Néanmoins, aucun changement de couleur n'est visible.



**Figure 112** Stabilité des spectres et couleurs de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-T300°C insolés à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser (0,226 W/cm<sup>2</sup>) après 6 mois de l'insolation.

#### I.4. Conclusion

Nous avons reporté l'étude du comportement photochromique des nanoparticules d'argent déposés dans des films de TiO<sub>2</sub> mésoporeux amorphe par différents procédés optique, chimique et thermique. Dans chaque cas, les distributions initiales des NP et la couleur des films sont suffisamment différentes pour conduire à des comportements photochromiques différents. L'influence de nombreux paramètres sur le comportement photochromique a été étudiée tels l'intensité lumineuse, le temps d'exposition et la longueur d'onde d'excitation. Sous insolation avec une lumière monochromatique et avec une forte intensité lumineuse, des échantillons réduits chimiquement et optiquement sont blanchis après une insolation pendant 90 min. Cette décoloration se traduit par une oxydation de la plupart des nanoparticules. La décoloration est d'autant plus importante que la longueur d'onde d'excitation est plus faible et le temps d'exposition est plus long. L'échantillon réduit thermiquement montre un autre changement spectral sous la lumière monochromatique qui transforme la couleur grise en orange. Cette dernière qui ne correspond pas à la couleur de l'illuminant est le résultat d'une photofragmentation des NP. Le blanchiment n'est pas observé pour cet échantillon, du fait de la présence des agglomérats au sein du film, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons optique et chimique, possédant des NP de petites tailles et de

distribution proche. À une faible intensité lumineuse, les films traités chimiquement et optiquement ne se décolorent pas. On retrouve dans certains cas les mêmes couleurs de l'illuminant avec un trou d'absorption à la longueur d'onde d'excitation, et dans d'autres cas un trou proche de la longueur d'onde d'excitation ainsi que sa couleur correspondante. Dans ces conditions, l'échantillon thermique présente une coloration orange, cependant il semble inerte à la lumière monochromatique rouge. La dépendance de la polarisation et la réversibilité du comportement photochromique sont également présentée, les cycles d'effacement/ réinscription étant relativement reproductible pour les échantillons optique et chimique du fait de leur distribution de taille de NP. Dans tous les cas, ces différents films conservent leurs couleurs photochromiques même après plusieurs mois.

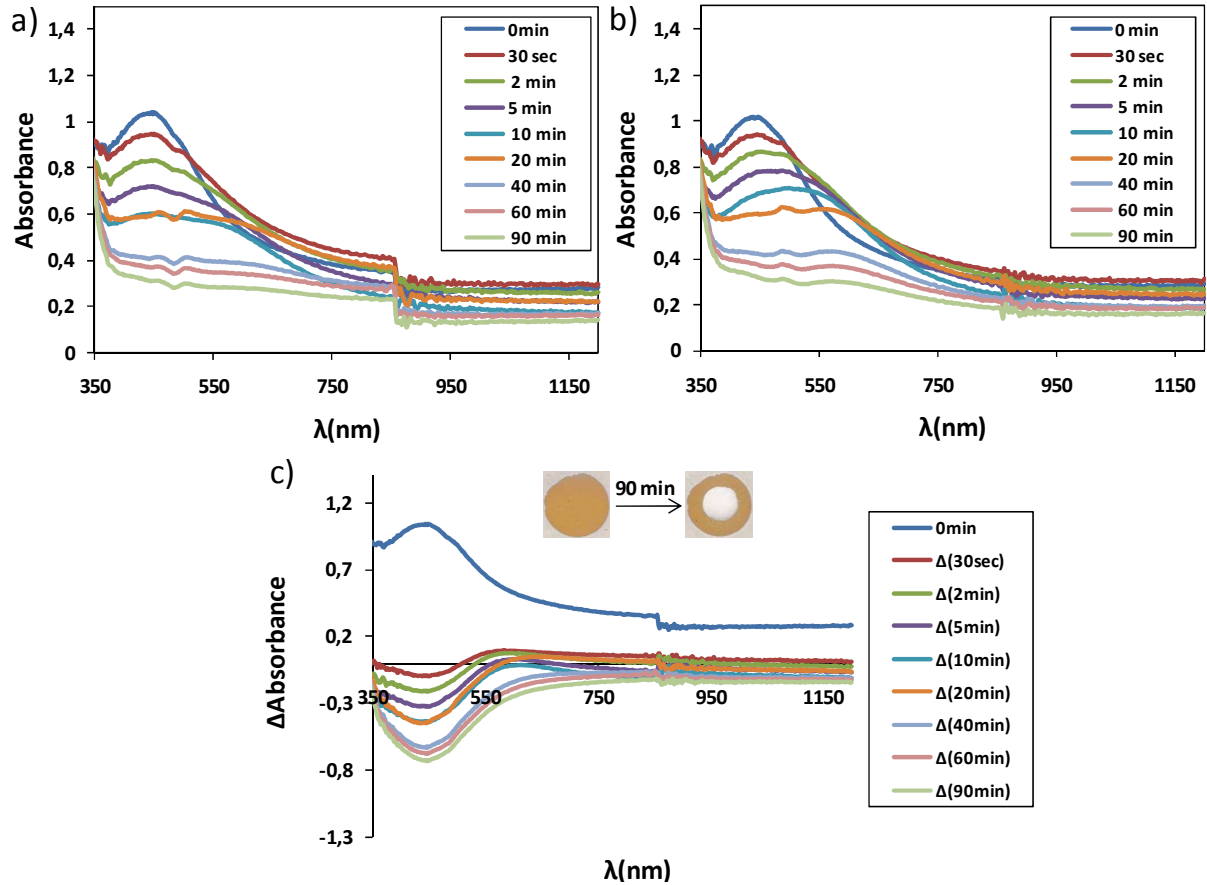
## **II. Les films de titane anatase mésoporeux à structure cubique**

Dans cette partie, nous étudions le comportement photochromique des films de titane anatase contenant le nitrate d'argent et réduits par plusieurs méthodes de réduction.

### **II.1. Photochromisme des films de titane traités optiquement**

#### **II.1.1. Photochromisme à forte intensité lumineuse**

Tout d'abord, le film traité optiquement TiO<sub>2</sub>-an@Ag-O5min (Chapitre III § II.3.3) réduit et de couleur brune a été insolé à 488 nm (3,25 W/cm<sup>2</sup>) pour un temps d'exposition allant de 30 sec à 90 min. L'amplitude relative des pics obtenus avec une polarisation parallèle (Figure 113-a) et perpendiculaire (Figure 113-a) à E<sub>L</sub> est moins importante que dans le cas de l'échantillon amorphe (Figure 99-a et b). Pour des faibles temps d'exposition (t < 40 min), on observe une augmentation de l'absorbance dans la zone des grandes longueurs d'onde (vers 550 nm). Cette augmentation n'a pas été constatée avec l'échantillon amorphe, elle résulte du fait que certaines particules photoexcitées peuvent faire grossir d'autres particules environnantes non excitées [202]. A partir de 40 min d'illumination, tout le spectre s'effond et une diminution de l'absorbance est observée dans toute la zone du spectre visible et dans le proche IR (Figure 113-c). Cette diminution a été déjà observée avec l'échantillon amorphe, et elle se traduit par un blanchiment de l'échantillon après 90 min d'insolation.

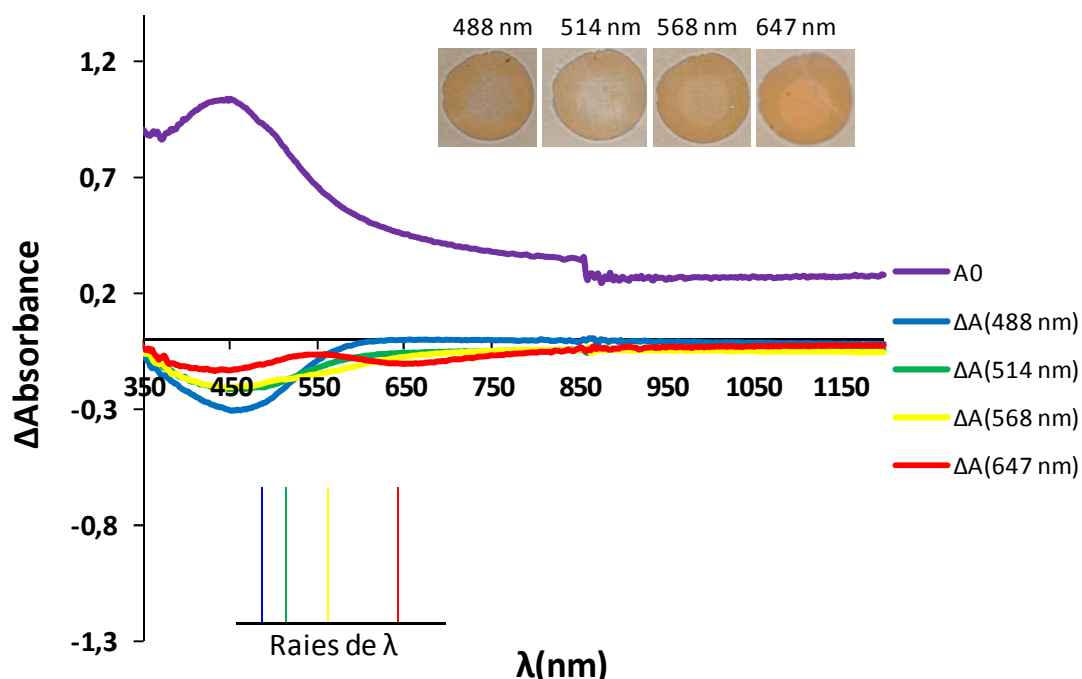


**Figure 113** Spectres d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-O5min enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps ( $I = 3,25 \text{ W/cm}^2$ ). c) Evolution de la différence d'absorbance (lumière polarisée parallèlement à  $E_L$ ) avec le temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.

### II.1.2. Photochromisme à faible intensité lumineuse

Nous avons insolé le film TiO<sub>2</sub>-an@Ag-O5min pendant 90 min à  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $514 \text{ nm}$ ,  $568 \text{ nm}$ , et  $647 \text{ nm}$  en utilisant une faible intensité lumineuse ( $0,226 \text{ W/cm}^2$ ). A contrario de l'échantillon amorphe (trou spectral à la longueur d'onde d'excitation et couleur correspondante de l'illuminant), l'échantillon anatase a un comportement qui dépend de la longueur d'onde d'excitation. Pour une insolation à  $647 \text{ nm}$ , un trou d'absorption est observé à la longueur d'onde d'excitation, accompagné d'une diminution de l'absorbance vers  $450 \text{ nm}$ . Cette observation a déjà été signalée par Naoi et al. [205], et elle a été attribuée à la présence de particules anisotropes qui possèdent deux longueurs d'onde de résonance. Un comportement similaire est observé lorsque l'échantillon est insolé avec une lumière jaune, mais avec combinaison entre la bande à  $450 \text{ nm}$  et la bande à  $568 \text{ nm}$ . La couleur de l'illuminant apparaît dans les deux cas sur l'échantillon. Lorsqu'on insole l'échantillon dans le

vert ou dans le bleu, une diminution de l'absorbance est observée à 488 nm et une couleur bleutée est obtenue.

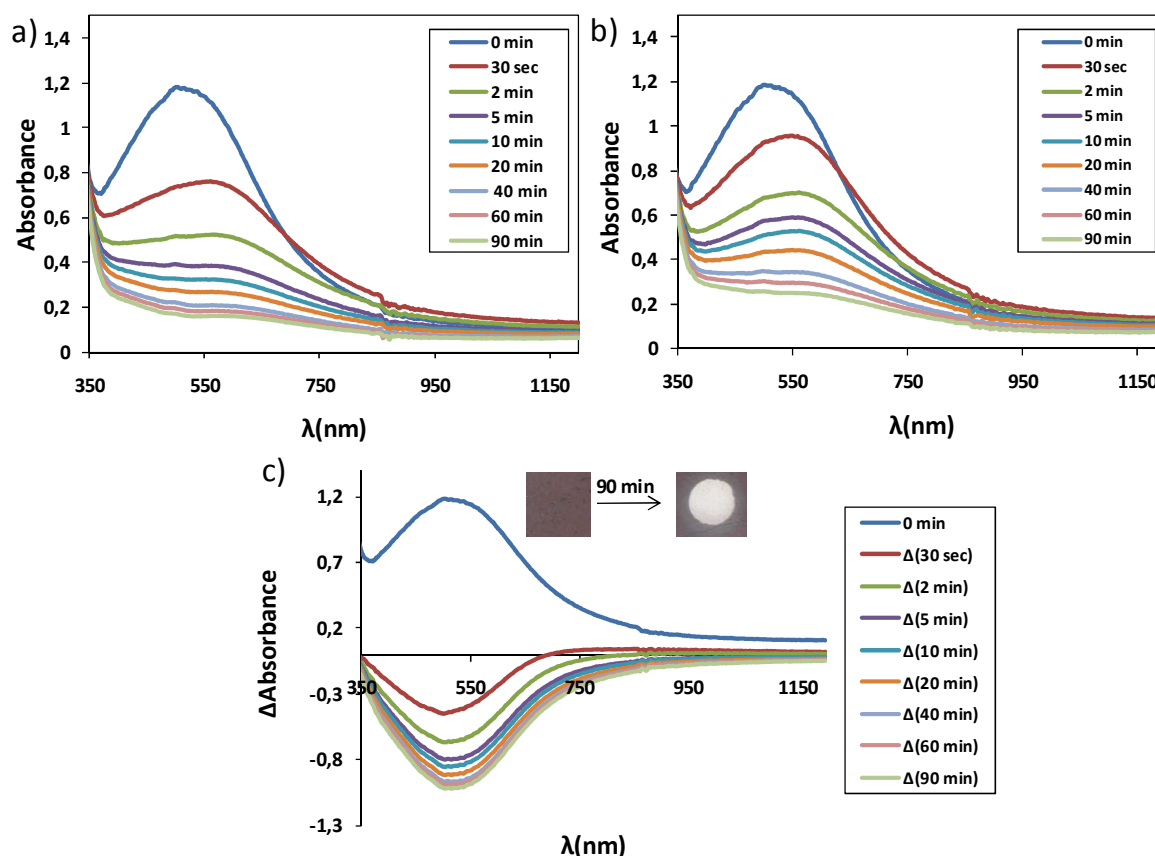


**Figure 114** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-O5min}$  avant (A0) et après insolation pendant 90 min à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser ( $0,226 \text{ W/cm}^2$ ) et couleurs de l'échantillon.

## II.2. Photochromisme des films de titane traités chimiquement

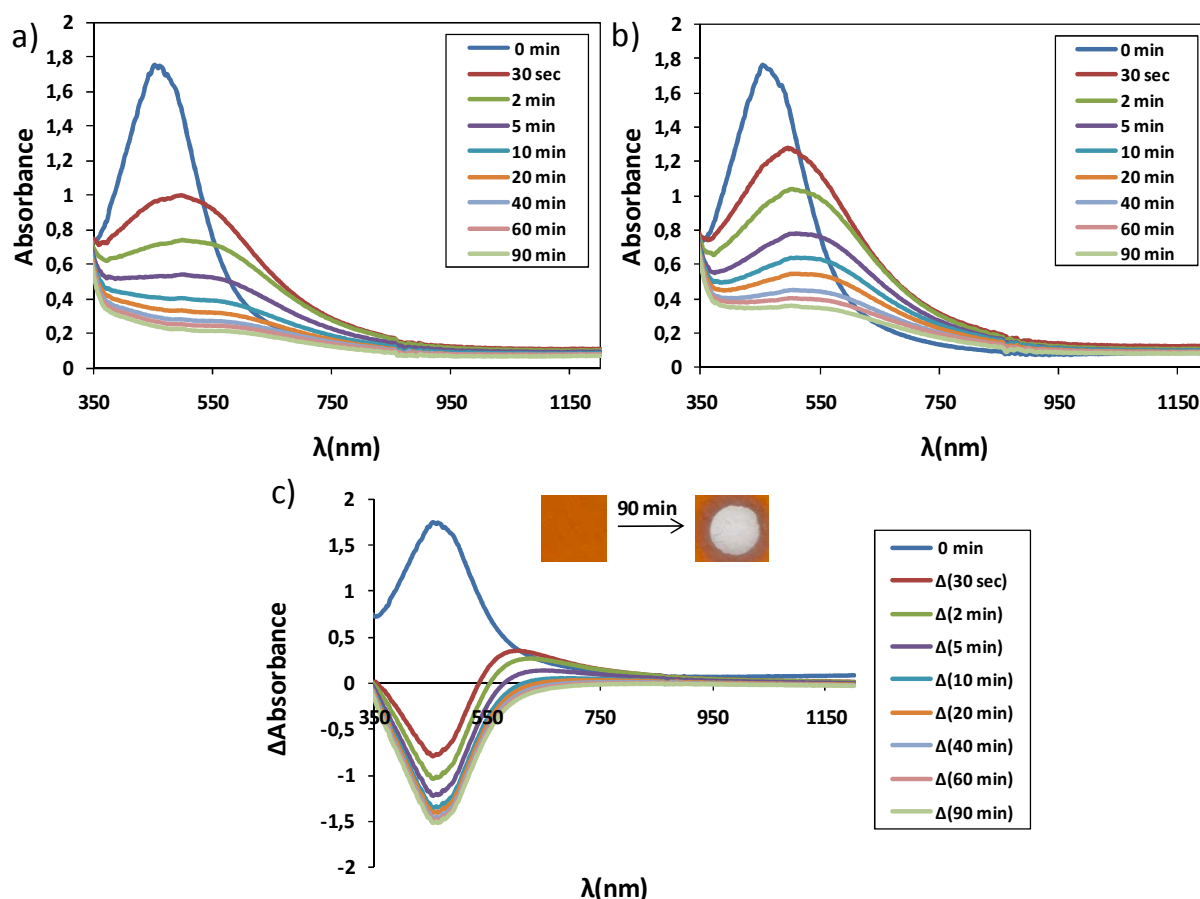
### II.2.1. Photochromisme à forte intensité lumineuse

L'échantillon violet et traité chimiquement  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-C0,05M}$  (Chapitre III § II.3.1) a été insolé à 488 nm entre 30 sec et 90 min ( $3,25 \text{ W/cm}^2$ ). Comme pour l'échantillon amorphe  $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,05M}$ , nous remarquons une diminution progressive de l'absorbance avec le temps d'insolation accompagnée d'un léger décalage vers le rouge de la bande d'absorbance et d'un blanchiment de l'échantillon après 90 min d'insolation. Un effet de polarisation est aussi observé sur cet échantillon. La figure 115-b montre la présence d'un trou d'absorbance dont la largeur et la profondeur augmente avec le temps d'insolation. Ce comportement est le même que celui de l'échantillon amorphe traité dans les mêmes conditions.



**Figure 115** Spectres d'absorbance de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-C0,05M}$  enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps ( $I = 3,25 \text{ W/cm}^2$ ). c) Evolution de la différence d'absorbance (lumière polarisée parallèlement à  $E_L$ ) avec le temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.

La même étude a été réalisée sur l'échantillon orange  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-C0,15M}$  (Chapitre III § II.3.1) issu de la réduction chimique. D'après la figure 116, on remarque que cet échantillon présente un comportement photochromique similaire à l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-C0,05M}$  et à l'échantillon amorphe préparé dans les mêmes conditions ( $\text{TiO}_2\text{-am@Ag-C0,15M}$ ).



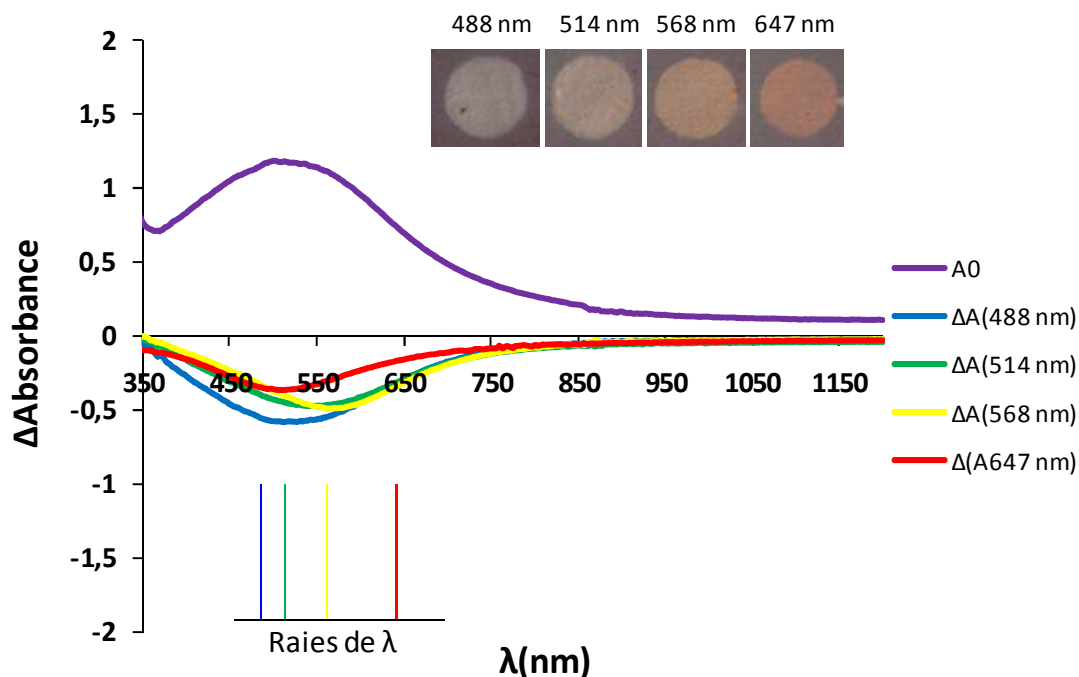
**Figure 116** Spectres d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,15M enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps ( $I = 3,25 \text{ W/cm}^2$ ). c) Evolution de la différence d'absorbance (lumière polarisée parallèlement à  $E_L$ ) avec le temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.

### II.2.2. Photochromisme à faible intensité lumineuse

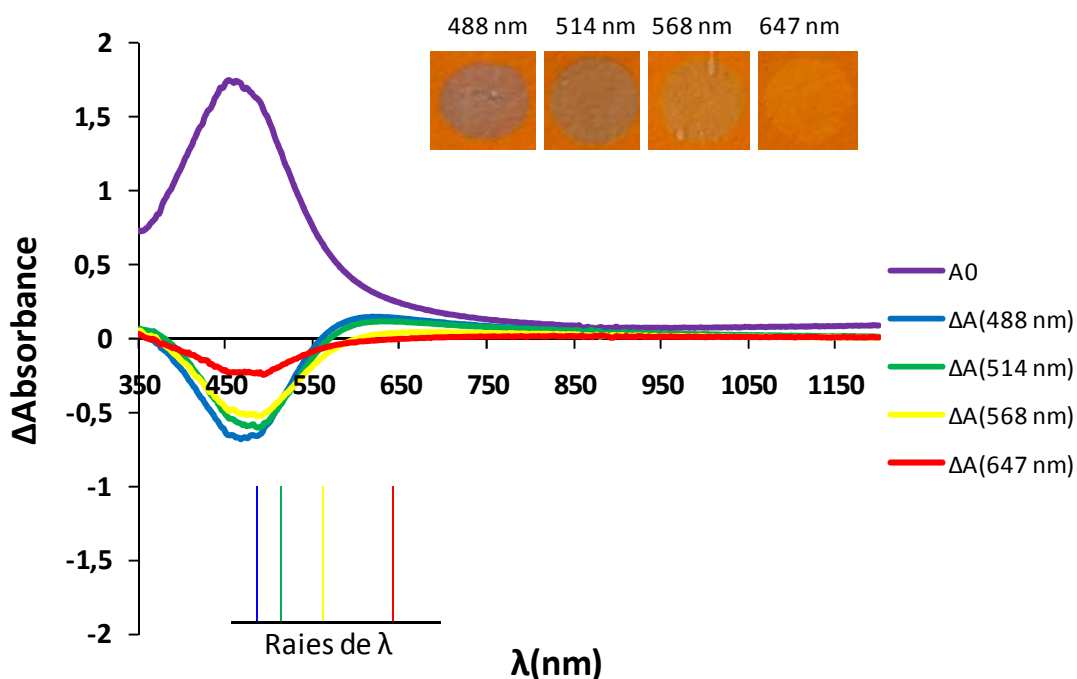
Les films TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,05M et TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,15M ont été insolés pendant 90 min à  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , 514 nm, 568 nm, et 647 nm. Les variations spectrales provoquées par ces insolutions sur ces échantillons sont respectivement montrées figure 117 et 118. Dans le cas de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,05M, on observe une diminution de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation 647 nm accompagnée d'une diminution de l'absorbance vers 450 nm lorsqu'on insole dans le rouge. La couleur de l'illuminant apparaît sur l'échantillon. Dans le cas de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,15M, une légère diminution de l'absorbance est observée vers 500 nm et aucune variation de couleur n'est détectée. Lorsqu'on insole les deux échantillons dans le jaune ou dans le bleu, la diminution de l'absorbance est observée aux longueurs d'onde d'excitation, et des colorations jaunes et bleutées sont respectivement obtenues. Dans le cas d'une insolation avec du vert, le trou d'absorbance est créé à proximité de la longueur d'onde d'excitation du côté jaune pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,05M et



du côté bleuté pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,15M, et les couleurs jaunes et bleutées sont observées respectivement sur ces échantillons. A contrario de l'échantillon amorphe, les échantillons anatases insolés dans le bleu, le jaune ou le vert ne présentent pas une augmentation de l'absorbance dans la zone des courtes longueurs d'onde. De plus, les trous spectraux créés sont clairement plus large.



**Figure 117** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,05M avant (A0) et après insolation pendant 90 min à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser (0,226 W/cm<sup>2</sup>) et couleurs de l'échantillon.

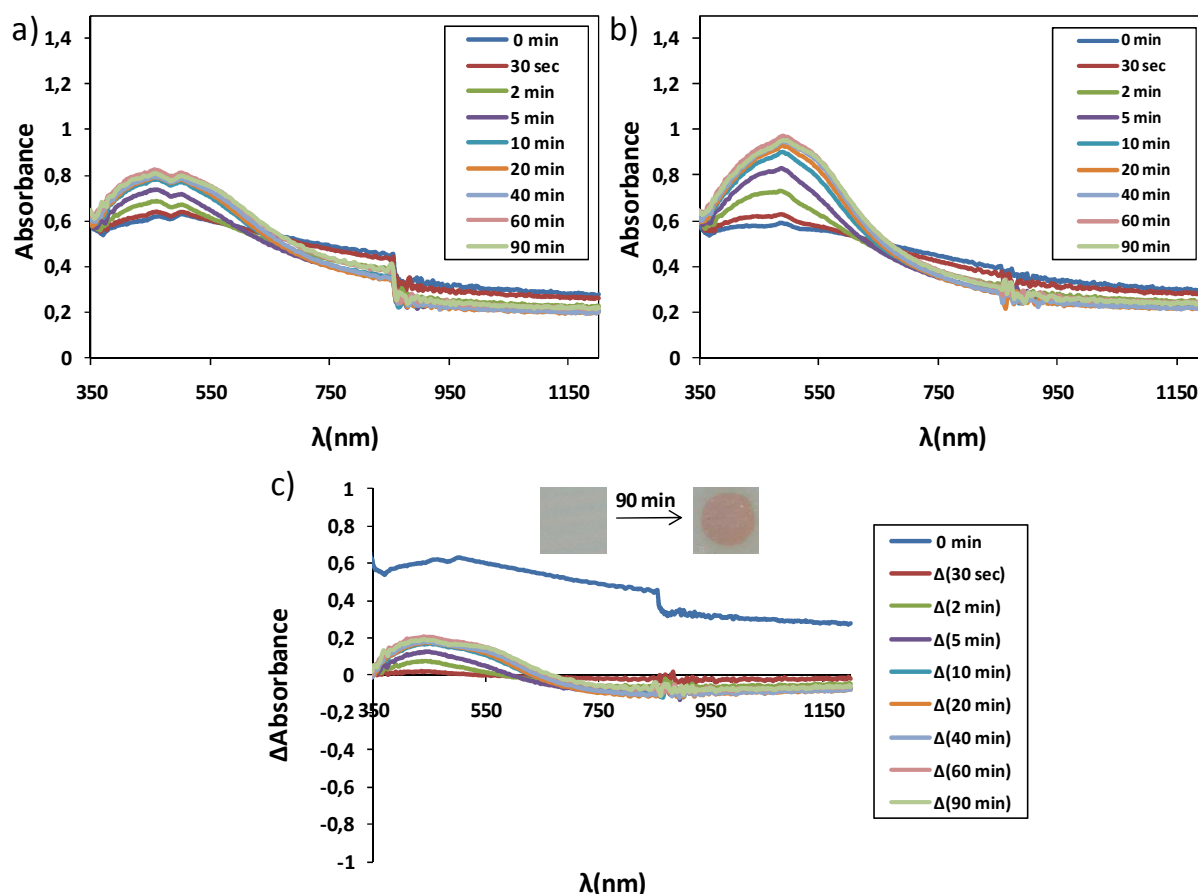


**Figure 118** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-C0,15M avant (A0) et après insolation pendant 90 min à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser (0,226 W/cm<sup>2</sup>) et couleurs de l'échantillon.

## II.3. Photochromisme des films de titane traités thermiquement

### II.3.1. Photochromisme à forte intensité lumineuse

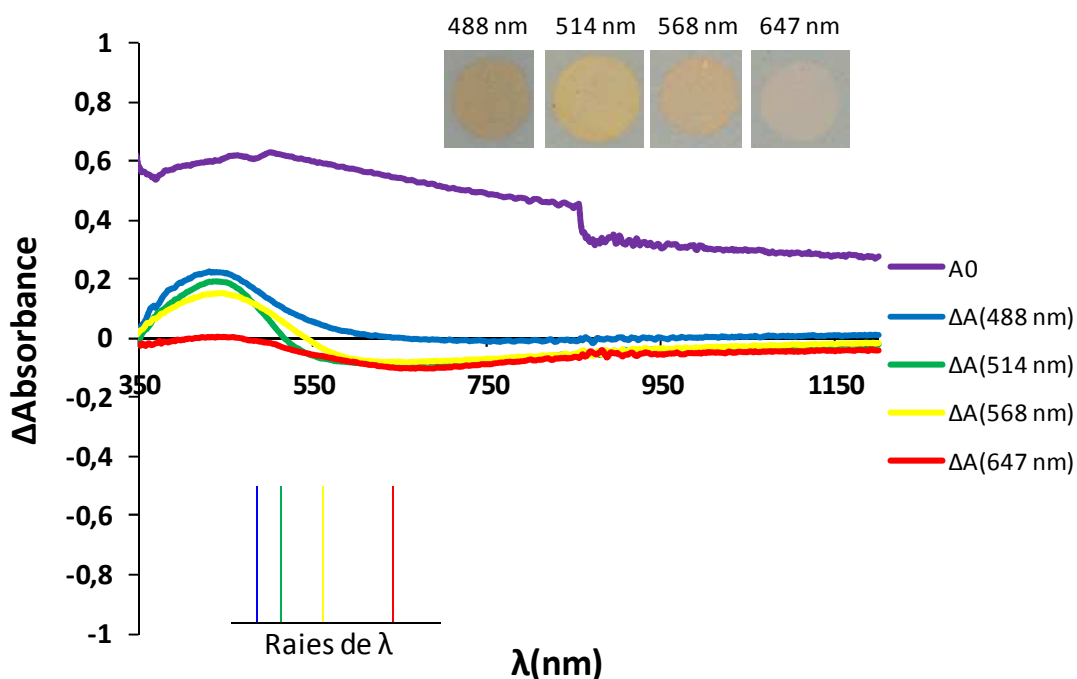
Concernant l'échantillon traité thermiquement TiO<sub>2</sub>-an@Ag-T300°C (Chapitre III § II.3.2), les variations spectrales du film insolé à 488 nm (3,25 W/cm<sup>2</sup>) pour des temps compris entre 30 sec et 90 min sont représentés figure 119. Cet échantillon a un comportement similaire à celui de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-am@Ag-T300°C amorphe traité dans les mêmes conditions. La bande initialement large se rétrécit et se décale vers le bleu, accompagnée d'une diminution de l'absorbance vers 750 nm et d'une augmentation de l'absorbance vers les courtes longueurs d'onde. Un effet de polarisation est aussi observé sur cet échantillon. Une coloration orange est observée après 90 min d'insolation.



**Figure 119** Spectres d'absorbance de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-T300}^\circ\text{C}$  enregistrés sous incidence normale et lumière polarisée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) à la polarisation du laser  $E_L$  avant et après insolation à 488 nm pendant différents temps ( $I = 3,25 \text{ W/cm}^2$ ). c) Evolution de la différence d'absorbance avec le temps d'insolation et couleurs correspondantes de l'échantillon.

### II.3.2. Photochromisme à faible intensité lumineuse

L'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-an@Ag-T300}^\circ\text{C}$  a été insolé à faible intensité lumineuse ( $0,226 \text{ W/cm}^2$ ) pour différentes  $\lambda$  pendant 90 min. Les changements spectraux et de couleur sont montrés figure 120. Comme pour l'échantillon amorphe, une insolation dans le jaune, le vert et le jaune provoquent une augmentation de l'absorbance dans le bleu. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution de l'absorbance dans le rouge. Cette dernière n'est pas observée lorsqu'on insole dans le bleu. Par ailleurs, l'échantillon anatase semble être plus sensible à la lumière rouge que son analogue amorphe. Notons que quelque soit la longueur d'onde de la lumière incidente, l'échantillon révèle une coloration orange après insolation pendant 90 min.



**Figure 120** Evolution de la différence d'absorbance de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-an@Ag-T300°C avant (A0) et après insolation pendant 90 min à différentes longueurs d'onde avec une faible puissance du laser (0,226 W/cm<sup>2</sup>) et couleurs de l'échantillon.

## II.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement photochromique des nanoparticules d'argent déposés dans des films de TiO<sub>2</sub> mésoporeux anatase par différents procédés optique, chimique et thermique. Nous avons démontré que ces échantillons présentent des comportements photochromiques semblables à leurs similaires amorphes. Pour de fortes intensités lumineuses, les échantillons traités optiquement et chimiquement blanchissent sous lumière monochromatique, l'échantillon traité thermiquement donnant une coloration orange. Pour des faibles intensités lumineuses, l'échantillon ne blanchit pas ; on retrouve dans certains cas les mêmes couleurs de l'illuminant avec un trou d'absorption à la longueur d'onde d'excitation, et dans d'autres cas un trou proche de la longueur d'onde d'excitation ainsi que sa couleur correspondante. L'échantillon thermique présente une coloration orange quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Les films conservent leurs couleurs photochromiques même après plusieurs mois.

## III. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude du comportement photochromique des nanoparticules d'argent déposées dans des films de titane mésoporeux de type amorphe et anatase, et préparés selon plusieurs méthodes de réduction : optique, chimique et thermique.

Nous avons démontré que le facteur clé déterminant le comportement photochromique est la distribution initiale des NP qui conditionne la couleur du film. Cependant, l'organisation et la cristallinité de la matrice n'ont pas d'effet sur ce comportement. Dans le cas des films réduits optiquement ou chimiquement, un blanchiment du film est observé après insolation avec une lumière monochromatique puissante. Pour de faibles intensités lumineuses, un comportement multiphotochromique est observé sur ces échantillons. Les échantillons traités thermiquement présentent un comportement différent : une couleur orange est obtenue quelles que soient les conditions d'insolation. Cette différence est due à la photofragmentation des gros agrégats présents sur cet échantillon. Les couleurs créées dans ces diverses conditions sont stables au cours du temps.

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

---



## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés optiques de films de silice ou de titane mésostructurés porteurs de nanoparticules d'argent. Ce type de matériau présente un intérêt certain pour des applications telles que la photoinscription réversible de motifs.

Pour mener à bien cette étude, des films de silice de structure hexagonale 2D, et de titane amorphe ou de structure cubique ont été synthétisés par voie sol-gel et caractérisés. Après imprégnation de ces films mésoporeux par des ions métalliques, trois protocoles de réduction ont été utilisés pour promouvoir la croissance des nanoparticules d'argent: les procédés thermique, chimique et optique. En fonction de la réduction mise en œuvre, différentes distributions de taille et de répartitions des nanoparticules dans le film ont été obtenues conduisant à des films de couleurs différentes.

La croissance thermique est un procédé lent qui favorise la coalescence des particules. Dans le cas d'une structure avec des canaux, cette coalescence engendre la fusion linéaire des nanoparticules sphériques et donc la croissance de nanobâtonnets dans les nanopores de la structure. Ce résultat est lié à la diffusion de l'argent dans les canaux qui est facilitée par l'activation thermique inhérente au traitement. En fonction des conditions expérimentales, la taille et l'homogénéité de ces nanobâtonnets est différente. Dans le cas d'une structure avec des pores accessibles à la surface, la voie thermique provoque la formation de quelques agglomérats en surface et dans l'épaisseur du film en raison de la diffusion de l'argent dans les pores et les micropores. Il en résulte une large distribution de taille et une localisation hétérogène des nanoparticules métalliques dans les films. Ce type de croissance est déclenché à 100°C. Au-delà de 200°C, la réduction du sel d'argent entre en compétition avec l'oxydation des particules. Ceci induit l'oxydation des nanoparticules et leur diffusion dans le substrat. Ce résultat est uniquement observé dans le cas des films de silice, cette température étant insuffisante pour provoquer l'oxydation des nanoparticules dans les films de titane.

La réduction chimique à l'aide d'un réducteur fort comme le « $\text{NaBH}_4$ » permet la croissance très rapide de nanoparticules d'argent dans les pores des structures étudiées. Ces particules possèdent une taille et une forme très bien contrôlées par les pores. La formation des nanoparticules est favorisée lorsqu'on augmente la concentration en réducteur. Ainsi pour des concentrations importantes, des nanobâtonnets sont obtenus dans les canaux de la silice hexagonale, et des nanoparticules sphériques sont formées dans les pores des films de titane,



ces particules étant relativement concentrés à l'interface film-air et à la surface du film. Au-delà d'une certaine concentration, on observe une diminution de l'absorbance due à un mouvement des nanoparticules d'argent présentes dans les pores vers la solution réductrice.

La croissance optique des nanoparticules d'argent par photoréduction du sel métallique est aussi un procédé rapide. Cette croissance est induite par la forte absorbance des films de titane via la lumière ultraviolette, mais limitée par la faible absorbance des films de silice. Dans le cas des films de silice, nous avons montré que la croissance des nanoparticules dépend essentiellement de la concentration du précurseur d'argent et de l'intensité lumineuse. Pour des faibles intensités, il y a un décalage dans le spectre UV vers le rouge se traduisant par la formation de plus grosses particules. Nous avons également constaté que la réponse optique des films est proportionnelle avec le temps d'exposition à la source lumineuse. En augmentant ce temps, la réduction des ions d'argent résiduel se poursuit. Dans le cas des films de titane, la croissance des nanoparticules est stable après cinq minutes d'exposition. Des petites nanoparticules localisées principalement à l'interface film-air et à la surface du film sont obtenues avec une plus large distribution que leurs similaires chimiques.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude du comportement photochromique des nanoparticules d'argent déposées dans des films de titane mésoporeux amorphe ou de structure cubique de phase anatase. Nous avons démontré le rôle de la répartition initiale des nanoparticules dans le film, répartition qui conditionne la couleur obtenue du film. Cependant, il s'est avéré que la cristallinité de la matrice n'a pas d'effet sur ce comportement. Dans le cas des films réduits optiquement ou chimiquement, un blanchiment du film est observé après insolation avec une lumière monochromatique puissante. Pour de faibles intensités lumineuses, un comportement multiphotochromique est observé sur ces échantillons. Les films traités thermiquement présentent un comportement différent : une couleur orange est obtenue quelles que soient les conditions d'insolation. Cette différence est due à la difficulté d'oxydation des gros agrégats présents dans l'échantillon.

Il faut également noter que les couleurs des films initiales et celles créées avec les illuminations sont relativement stables dans le temps quelque soit le type de réduction.

L'intérêt d'utiliser des procédés de réduction différents pour la croissance de nanoparticules métalliques dans des films minces mésoporeux a été démontré. Il est donc possible en fonction de la voie choisie d'élaborer des nano-objets, de forme et de taille variées, conduisant à des couleurs de films différentes.

## Perspectives

Pour la suite de ce travail, il serait important d'améliorer notre connaissance du phénomène de photochromisme dans le cas de films mésoporeux  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , afin de développer les applications telles les surfaces réinscriptibles.

A cette fin, le suivi de l'évolution des nanoparticules (taille, répartition dans le film, ...) nécessite d'être approfondi lors des processus d'oxydation réduction des nanoparticules dans les films. Ceci requiert le couplage de différentes méthodes de caractérisation (TEM, TEM HR, spectroscopies).

Il est également important de jouer sur la porosité de la matrice dans le but d'étudier l'influence de la taille des pores. Des copolymères sont déjà sélectionnés, conduisant à des films minces avec des pores de l'ordre du nm ou de la trentaine de nm. Les nanoparticules obtenues seront de tailles différentes et auront potentiellement des propriétés optiques autres.

Il semble également très intéressant de jouer sur la forme de la nanoparticule. Ainsi il n'existe à ce jour aucune étude sur le photochromisme de nanobâtonnets. Nous envisageons donc de préparer des films minces de structure hexagonale 2D afin de disposer de canaux permettant la croissance de ce type de nanoparticules.



# **PUBLICATIONS DE L'AUTEUR**

---



## Publications de l'auteur

### Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

Influence of the reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films loaded with silver salt.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER, S. SAO JOAO, N. DESTOUCHES, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, DOI: 10.1039/C1PP05172E (sous presse).

IF = 2,71

Irradiance influence on the multicolor photochromism of mesoporous TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles.

N. CRESPO-MONTEIRO, N. DESTOUCHES, **L. NADAR**, S. REYNAUD, F. CHASSAGNEUX, F. VOCANSON, J.Y. MICHALON, *Appl. Phys. Lett.*, 2011 (papier accepté).

IF = 3,82

Growth by heat treatment of silver nanorods inside mesostructured silica thin films: synthesis, colours of thin films, study of some experimental parameters and characterization.

R. SAYAH, **L. NADAR**, F. VOCANSON, Y. BATTIE, S. REYNAUD, R. VERA, A. BOUKENTER, N. DESTOUCHES, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2011**, 139, 45.

IF = 2,652

### Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture

Synthesis of silver nanostructures in mesostructured silica thin films.

R. SAYAH, **L. NADAR**, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, R. VERA, A. BOUKENTER  
European Conference on Nano Films, ECNF, Liege, Belgium, March 22 – 25, 2010.

Growth of silver nanoparticles inside mesoporous titania thin films.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

European Conference on Nano Films, ECNF, Liege, Belgium, March 22 – 25, 2010.

### Publications de la society of photo-optical instrumentation engineers (spie)

Chromogenic behaviours of silver containing mesoporous titania films.

**L. NADAR**, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, F. VOCANSON, Y. LEFKIR, S. REYNAUD

Proceedings of SPIE Optics + Photonics, Vol. 8104-36, 2011.

### Communications orales

Study of the reduction process on the growing of silver nanoparticles inside amorphous titania thin films: influence on the colour and on the photochromism.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN) 2011, Namur, Belgium, September 11 - 14, 2011.

Chromogenic behaviours of silver containing mesoporous titania films.

**L. NADAR**, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, F. VOCANSON, Y. LEFKIR, S. REYNAUD

SPIE Optics + Photonics 2011, San Diego, California, USA, 21-25 août, 2011.

Marquage coloré par laser continu sur films nanocomposites ré-inscriptibles.

N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, **L. NADAR**, L. BOIS, F. CHASSAGNEUX, F. VOCANSON, S. REYNAUD, E. GAMET

Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO), Optique 2011, Marseille, France, 4 - 7 juillet 2011.

Elaboration of silver nanostructures in silica or titania mesoporous thin films or in glasses for optical applications.

F. VOCANSON, R. SAYAH, **L. NADAR**, N. DESTOUCHES, F. GOUTRALAND, C. SOW, A. BOUKENTER

Congrès Madica 2010 – Tabarka, Tunisie, 20 - 22 octobre 2010.

Synthesis of silver nanostructures in mesostructured silica thin films.

R. SAYAH, **L. NADAR**, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, R. VERA, A. BOUKENTER  
European Conference on Nano Films, ECNF, Liege, Belgium, March 22 - 25, 2010.

Growth of silver nanoparticles inside mesoporous titania thin films.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

European Conference on Nano Films, ECNF, Liege, Belgium, March 22 – 25, 2010.

Elaboration de nanoclusters d'argent dans des films minces de silice mésostructurée.

R. SAYAH, **L. NADAR**, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, Y. BATTIE, R. VERA, A. BOUKENTER

8<sup>ème</sup> journée Sol-Gel Rhône-Alpes, Minattec, Grenoble, 17 décembre 2009.

Elaboration de nanoclusters d'argent dans des films minces de silice mésostructurée.

R. SAYAH, **L. NADAR**, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, Y. BATTIE, R. VERA, A. BOUKENTER

Colloque GDR Or-Nano 2009, Dijon, 3 - 9 novembre 2009.

### Communications écrites

Déformations photo-induites de nanoclusters d'argent dans des films de TiO<sub>2</sub> sous flux laser continu.

N. CRESPO-MONTEIRO, N. DESTOUCHES, **L. NADAR**, F. VOCANSON, S. REYNAUD, E. GAMET, J.-Y. MICHALON, A. BOUKENTER

Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO), Optique 2011, Marseille, France, 4 - 7 juillet 2011.

CW laser induced colour marking on rewritable inorganic nanocomposite films.

N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, **L. NADAR**, F. VOCANSON, E. GAMET, S. BAKHTI

Symposium franco-taiwanais Frontiers of Science, Nice, France, 13 – 15 juin 2011.

Growth of silver nanoparticles inside mesoporous titania thin films for photochromism.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

NANOSEA 2010, Third International Conference on Nano-structures Self-Assembly, Cassis, France, June 28 - July 2, 2010.

Influence of the reducing conditions on the type of silver nano-objects prepared in mesostructured silica thin films.

R. SAYAH, **L. NADAR**, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, S. REYNAUD, A. BOUKENTER

E-MRS 2010 Spring Meeting, symposium T, Advanced Hybrid Materials: stakes and concepts, Strasbourg, France, June 7 - 11, 2010.

Photochromism of silver nanoparticles inside hexagonal or cubic mesoporous titania thin films.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

E-MRS 2010 Spring Meeting, symposium T, Advanced Hybrid Materials: stakes and concepts, Strasbourg, France, June 7 - 11, 2010.

Croissance de nanoparticules d'argent dans des films minces de titane mésostructuré.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

8<sup>ème</sup> journée Sol-Gel Rhône-Alpes, Minattec, Grenoble, 17 décembre 2009.

Titania thin films for photochromic applications.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

Connecting to the nanoworld, 22<sup>èmes</sup> entretiens Jacques Cartier, Ecully, France, November 30 and December 1, 2009.

Croissance de nanoparticules d'argent dans des films minces de titane mésostructuré.

**L. NADAR**, R. SAYAH, F. VOCANSON, N. DESTOUCHES, N. CRESPO-MONTEIRO, A. BOUKENTER

Colloque GDR Or-Nano 2009, Dijon, 3 - 9 novembre 2009.





# **BIBLIOGRAPHIE**

---



## Bibliographie

- [1]. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, et M. S. Wong, "Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, n°. 1, p. 56-77, 1999.
- [2]. J. J. Ebelmen, "Chimie sur une production artificielle de silice diaphane," *Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences Paris*, vol. 21, p. 502-505, 1845.
- [3]. J. Livage, "Sol-gel synthesis of solids," *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*, Edition R. Bruce King, John Wiley edition, 1994.
- [4]. C. Sanchez, et F. Ribot, "Design of hybrid inorganic-organic materials synthesized via sol-gel chemistry," *New Journal of Chemistry*, vol. 18, p. 1007-1047, 1994.
- [5]. C. J. Brinker, et G.W. Scherer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing," *Academic Press*, 1990.
- [6]. S. Sallard, "Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels," *Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan*, 2004.
- [7]. P. Audebert et F. Miomandre, "Procédé sol-gel de polymérisation," *Techniques de l'ingénieur*, J 5820.
- [8]. J. Cihlár, "Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS)," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 70, n°. 3, p. 239-251, 1993.
- [9]. J. C. Ro et I. J. Chung, "Sol-gel kinetics of tetraethylorthosilicate (TEOS) in acid catalyst," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 110, n°. 1, p. 26-32, 1989.
- [10]. J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 18, n°. 4, p. 259-341, 1988.
- [11]. K.D. Keefer, "The effect of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymers," *Materials Research Society Symposium Proceedings B*, Spring 1984.
- [12]. S. Rabastes, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe," *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1*, 2002.
- [13]. C. J. Brinker, A.J. Hurd, K.J. Ward, "Fundamentals of Sol-gel thin films formation," Wiley, New York, 1988.
- [14]. C. J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Shunkand et C.S. Ashley, "Sol-gel thin film formation," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 99, n°. 1154, p. 862-877, 1991.
- [15]. G. W. Scherer, "Theory of Drying," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n°. 1, p. 3-14, 1990.
- [16]. D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, n°. 7, p. 3993-3997, 1978.
- [17]. P. Marage, M. Langlet, et J. C. Joubert, "A new route for the deposition of SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings," *Thin Solid Films*, vol. 238, n°. 2, p. 218-227, 1994.
- [18]. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, et J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, n°. 6397, p. 710-712, 1992.
- [19]. J. Beck et al., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, n°. 27, p. 10834-10843, 1992.
- [20]. Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, et G. D. Stucky, "Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array," *Science*, vol. 268, n°. 5215, p. 1324-1327, 1995.
- [21]. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, et T. J. Pinnavaia, "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants," *Science*, vol. 269, n°. 5228, p. 1242-1244, 1995.

- [22]. T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, et T. P. Rieker, "Textural Mesoporosity and the Catalytic Activity of Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, n°. 38, p. 8835-8842, 1999.
- [23]. E. Prouzet et T. J. Pinnavaia, "Assembly of Mesoporous Molecular Sieves Containing Wormhole Motifs by a Nonionic Surfactant Pathway: Control of Pore Size by Synthesis Temperature," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 36, n°. 5, p. 516-518, 1997.
- [24]. P. T. Tanev et T. J. Pinnavaia, "A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves," *Science*, vol. 267, n°. 5199, p. 865-867, 1995.
- [25]. P. T. Tanev, M. Chibwe, et T. J. Pinnavaia, "Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds," *Nature*, vol. 368, n°. 6469, p. 321-323, 1994.
- [26]. S. Inagaki, Y. Fukushima, et K. Kuroda, "Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n°. 8, p. 680-682, 1993.
- [27]. S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, et K. Kuroda, "Syntheses of highly ordered mesoporous materials, FSM-16, derived from Kanemite," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 69, n°. 5, p. 1449-1457, 1996.
- [28]. C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, et L. Nicole, "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity," *Chemistry of materials*, vol. 20, n°. 3, p. 682-737, 2008.
- [29]. K. Holmberg, B. Jönson, B. Kronberg, et B. Lindman, "Surfactants and polymers in aqueous solution," England, 2<sup>ème</sup> édition John Wiley & sons, LTD, 2003.
- [30]. M. J. Lawrence, "Surfactant systems: their use in drug delivery," *Chemical Society Reviews*, vol. 23, n°. 6, p. 417, 1994.
- [31]. V. Nardello-Rataj, L. Ho Tan Tai, "Formulation des détergents," *Techniques de l'ingénieur*, J2280, 2008.
- [32]. A. W. Adamson, "Physical chemistry of surfaces," New York, 3<sup>ème</sup> édition John Wiley & sons, 1976.
- [33]. B. Abécassis, "Croissance in-situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or," *Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique de Paris*, 2006.
- [34]. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, et B. W. Ninham, "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 72, p. 1525-1568, 1976.
- [35]. J.N. Israelachvili, "Intermolecular & Surface Forces," London, 2<sup>ème</sup> édition Academic Press, 1992.
- [36]. J. M. Suisse, "Electrosynthèse de nanoparticules métalliques en milieu liquide ionique supramoléculaire," *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg*, 2009.
- [37]. M. Klotz, "Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes de silice à porosité ordonnée," *Thèse de l'Université de Montpellier II*, 2000.
- [38]. G. Wanka, H. Hoffmann, et W. Ulbricht, "Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions," *Macromolecules*, vol. 27, n°. 15, p. 4145-4159, 1994.
- [39]. Q. Huo et al., "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, n°. 6469, p. 317-321, 1994.
- [40]. Q. Huo et al., "Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays," *Chemistry of Materials*, vol. 6, n°. 8, p. 1176-1191, 1994.
- [41]. S. Che et al., "A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure," *Nat Mater*, vol. 2, n°. 12, p. 801-805, 2003.

- [42]. A. E. Garcia-Bennett, O. Terasaki, S. Che, et T. Tatsumi, "Structural Investigations of AMS-n Mesoporous Materials by Transmission Electron Microscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 16, n°. 5, p. 813-821, 2004.
- [43]. G. S. Attard, J. C. Glyde, et C. G. Goltner, "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica," *Nature*, vol. 378, n°. 6555, p. 366-368, 1995.
- [44]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, et G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, n°. 24, p. 6024-6036, 1998.
- [45]. D. Zhao et al., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, vol. 279, n°. 5350, p. 548-552, 1998.
- [46]. D. M. Antonelli et J. Y. Ying, "Synthesis of a Stable Hexagonally Packed Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieve Through a Novel Ligand-Assisted Templating Mechanism," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, n°. 4, p. 426-430, 1996.
- [47]. D. M. Antonelli, A. Nakahira, et J. Y. Ying, "Ligand-Assisted Liquid Crystal Templating in Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieves," *Inorganic Chemistry*, vol. 35, n°. 11, p. 3126-3136, 1996.
- [48]. D. M. Antonelli et J. Y. Ying, "Synthesis and Characterization of Hexagonally Packed Mesoporous Tantalum Oxide Molecular Sieves," *Chemistry of Materials*, vol. 8, n°. 4, p. 874-881, 1996.
- [49]. C. Chen, H. Li, et M. E. Davis, "Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41," *Microporous Materials*, vol. 2, n°. 1, p. 17-26, 1993.
- [50]. N. Coustel, F. Di Renzo, et F. Fajula, "Improved stability of MCM-41 through textural control," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n°. 8, p. 967-968, 1994.
- [51]. S. Hitz et R. Prins, "Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 168, n°. 2, p. 194-206, 1997.
- [52]. G. Büchel, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, et J. Rouquerol, "In situ surfactant removal from MCM-type mesostructures by ozone treatment," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, n°. 2, p. 589-593, 2001.
- [53]. M. T. J. Keene, R. Denoyel, et P. L. Llewellyn, "Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials," *Chemical Communications*, n°. 20, p. 2203-2204, 1998.
- [54]. C. G. Goltner et M. Antonietti, "Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases," *Advanced Materials*, vol. 9, n°. 5, p. 431-436, 1997.
- [55]. M. Antonietti et C. Göltner, "Superstructures of Functional Colloids: Chemistry on the Nanometer Scale," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 36, n°. 9, p. 910-928, 1997.
- [56]. S. P. Naik et al., "Versatile fabrication of distorted cubic mesoporous silica film using CTAB together with a hydrophobic organic additive," *The Journal of Physical Chemistry. B*, vol. 110, n°. 20, p. 9751-9754, 2006.
- [57]. H. Fang, M. Zhang, W. Shi, et T. Wan, "Facile synthesis of ordered large-pore mesoporous silica thin film with Im3m symmetry using n-butanol as the cosurfactant," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, n°. 21, p. 2279-2283, 2006.
- [58]. R. Zana, "Micellization of amphiphiles: selected aspects," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 123, p. 27-35, 1997.
- [59]. C. Sonwane et P. J. Ludovice, "A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 238, n°. 1, p. 135-137, 2005.
- [60]. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, et F. Fajula, "True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature," *Langmuir*, vol. 17, n°. 26, p. 8328-8335, 2001.

- [61].F. Schüth et W. Schmidt, "Microporous and Mesoporous Materials," *Advanced Materials*, vol. 14, n° 9, p. 629-638, 2002.
- [62].A. Taguchi et F. Schüth, "Ordered mesoporous materials in catalysis," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 77, n° 1, p. 1-45, 2005.
- [63].A. Corma, "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 97, n° 6, p. 2373-2420, 1997.
- [64].M.T. Anderson, J.E. Martin, J. Odinek, P. Newcomer, In microporous and mesoporous materials, R.F. Lobo, J.S. Beck, S.L. Suib, D.R. Corbin, M.E. Davi, L.E. Iton, S.I. Zones, Eds, Materials research Society, Pittsburgh, 431, p. 217, 1996.
- [65].J. E. Martin, M. T. Anderson, J. Odinek, et P. Newcomer, "Synthesis of Periodic Mesoporous Silica Thin Films," *Langmuir*, vol. 13, n° 15, p. 4133-4141, 1997.
- [66].M. Ogawa, "A simple sol-gel route for the preparation of silica-surfactant mesostructured materials," *Chemical Communications*, n° 10, p. 1149-1150, 1996.
- [67].M. Ogawa, "Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica-Surfactant Nanocomposites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, n° 17, p. 7941-7942, 1994.
- [68].H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, et G. A. Ozin, "Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica," *Nature*, vol. 379, n° 6567, p. 703-705, 1996.
- [69].H. Yang, N. Coombs, et G. A. Ozin, "Thickness control and defects in oriented mesoporous silica films," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, n° 5, p. 1205-1211, 1998.
- [70].Y. Lu et al., "Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating," *Nature*, vol. 389, n° 6649, p. 364-368, 1997.
- [71].C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, et H. Fan, "Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy," *Advanced Materials*, vol. 11, n° 7, p. 579-585, 1999.
- [72].D. Grosso, et al., "A First Insight in the Mechanisms Involved in the Self-Assembly of 2D-Hexagonal Templated SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Mesostructured Films During Dip-Coating," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, n° 1-3, p. 561-565, 2003.
- [73].D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, et G. D. Stucky, "Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures," *Advanced Materials*, vol. 10, n° 16, p. 1380-1385, 1998.
- [74].P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, et B. F. Chmelka, "General Predictive Syntheses of Cubic, Hexagonal, and Lamellar Silica and Titania Mesostructured Thin Films," *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 8, p. 3284-3294, 2002.
- [75].D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, A. Ayral, H. Amenitsch, et F. Babonneau, "Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica Thin Films Prepared from Block Copolymers: Detailed Characterization and Formation Mechanism," *Chemistry of Materials*, vol. 13, n° 5, p. 1848-1856, 2001.
- [76].D. Grosso, A. Balkenende, P. Albouy, et F. Babonneau, "Structural analysis of hexagonal mesoporous silica films produced from triblock-copolymer-structuring sol-gel," in *Nanoporous Materials II, Proceedings of the 2nd Conference on Access in Nanoporous Materials*, vol. 129, Elsevier, p. 673-682, 2000.
- [77].M. Klotz et al., "The True Structure of Hexagonal Mesophase-Templated Silica Films As Revealed by X-ray Scattering: Effects of Thermal Treatments and of Nanoparticle Seeding," *Chemistry of Materials*, vol. 12, n° 6, p. 1721-1728, 2000.
- [78].T. Clark, J. D. Ruiz, H. Fan, C. J. Brinker, B. I. Swanson, et A. N. Parikh, "A New Application of UV-Ozone Treatment in the Preparation of Substrate-Supported, Mesoporous Thin Films," *Chemistry of Materials*, vol. 12, n° 12, p. 3879-3884, 2000.
- [79].B. McCool, N. Hill, J. DiCarlo, et W. DeSisto, "Synthesis and characterization of mesoporous silica membranes via dip-coating and hydrothermal deposition techniques," *Journal of Membrane Science*, vol. 218, n° 1, p. 55-67, 2003.

- [80]. Z. Hua, J. Shi, L. Wang, et W. Zhang, "Preparation of mesoporous silica films on a glass slide: surfactant template removal by solvent extraction," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 292, n° 1, p. 177-183, 2001.
- [81]. A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, K. Hiraku, H. Sugimura, O. Takai, M. Okido, "Photocalcination of mesoporous silica films using vacuum ultraviolet light," *Advanced Materials*, vol. 12, n° 13, p. 985-987, 2000.
- [82]. H. Yang, N. Coombs, et G. A. Ozin, "Mesoporous silica with micrometer-scale designs," *Advanced Materials*, vol. 9, n° 10, p. 811-814, 1997.
- [83]. S. Nagamine, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Nakane, K. Kurumada, et M. Tanigaki, "Synthesis of submillimeter-thick films of surfactant templated mesoporous silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, n° 2, p. 181-189, 2001.
- [84]. I. Honma, H. S. Zhou, D. Kundu, et A. Endo, "Structural Control of Surfactant-Templated Hexagonal, Cubic, and Lamellar Mesoporous Silicate Thin Films Prepared by Spin-Casting," *Advanced Materials*, vol. 12, n° 20, p. 1529-1533, 2000.
- [85]. U. Ciesla et F. Schüth, "Ordered mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, n° 2, p. 131-149, 1999.
- [86]. U. Ciesla et al., "Surfactant controlled preparation of mesostructured transition-metal oxide compounds," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 11, p. 1387-1388, 1994.
- [87]. N. Idrissi-Kandri et al., "Porous alumina thin layers using mesophase templating," *Materials Letters*, vol. 50, n° 2, p. 57-60, 2001.
- [88]. F. Schüth, "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials†," *Chemistry of Materials*, vol. 13, n° 10, p. 3184-3195, 2001.
- [89]. G. C. Bye et J. G. Robinson, "Crystallization processes in aluminium hydroxide gels," *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, vol. 198, n° 1, p. 53-60, 1964.
- [90]. J. Guillot, "Couches minces d'oxy-nitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique," *Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne*, 2002.
- [91]. M. Grätzel, "Heterogeneous Photochemical Electron Transfer," CRC press, Boca Raton, Florida, 1989.
- [92]. C. Sarantopoulos, "Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux," *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2007.
- [93]. U. Bach et al., "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies," *Nature*, vol. 395, n° 6702, p. 583-585, 1998.
- [94]. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chemical Reviews*, vol. 95, n° 1, p. 69-96, 1995.
- [95]. A. Hagfeldt et M. Grätzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems," *Chemical Reviews*, vol. 95, n° 1, p. 49-68, 1995.
- [96]. V. F. Stone et R. J. Davis, "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Titania and Niobia Mesoporous Molecular Sieves," *Chemistry of Materials*, vol. 10, n° 5, p. 1468-1474, 1998.
- [97]. M. Fröba, O. Muth, et A. Reller, "Mesostructured TiO<sub>2</sub>: ligand-stabilized synthesis and characterization," *Solid State Ionics*, vol. 101, n° 1, p. 249-253, 1997.
- [98]. M. Thieme et F. Schüth, "Preparation of a mesoporous high surface area titanium oxo phosphate via a non-ionic surfactant route," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, n° 2, p. 193-200, 1999.
- [99]. J. Blanchard, F. Schüth, P. Trens, et M. Hudson, "Synthesis of hexagonally packed porous titanium oxo-phosphate," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 39, n° 1, p. 163-170, 2000.
- [100]. D. J. Jones et al., "High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, n° 8, p. 1957-1963, 2000.



- [101]. A. Bhaumik, "Mesoporous titanium phosphates and related molecular sieves: Synthesis, characterization and applications," *Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Chemical sciences*, vol. 114, n°. 4, p. 451-460, 2002.
- [102]. C. Serre, M. Hervieu, C. Magnier, F. Taulelle, et G. Férey, "Synthesis and Characterization of Mesostructured Titanium(IV) Fluorophosphates with a Semicrystalline Inorganic Framework," *Chemistry of Materials*, vol. 14, n°. 1, p. 180-188, 2002.
- [103]. J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, et J. Zhao, "Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity," *Chemistry of Materials*, vol. 15, n°. 11, p. 2280-2286, 2003.
- [104]. D. M. Antonelli, "Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 30, n°. 2, p. 315-319, 1999.
- [105]. H. Yoshitake, T. Sugihara, et T. Tatsumi, "Preparation of Wormhole-like Mesoporous TiO<sub>2</sub> with an Extremely Large Surface Area and Stabilization of Its Surface by Chemical Vapor Deposition," *Chemistry of Materials*, vol. 14, n°. 3, p. 1023-1029, 2002.
- [106]. Y. Wang, C. Ma, X. Sun, et H. Li, "Neutral templating route to mesoporous structured TiO<sub>2</sub>," *Materials Letters*, vol. 54, n°. 5, p. 359-363, 2002.
- [107]. Y. Wang, X. Tang, L. Yin, W. Huang, Y. Rosenfeld Hachon, et A. Gedanken, "Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with Wormhole-like Framework Structures," *Advanced Materials*, vol. 12, n°. 16, p. 1183-1186, 2000.
- [108]. F. Leroux, P. J. Dewar, M. Intissar, G. Ouvrard, et L. F. Nazar, "Study of the formation of mesoporous titania via a template approach and of subsequent Li insertion," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, n°. 11, p. 3245-3253, 2002.
- [109]. Y. Wang et al., "Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, n°. 2, p. 521-526, 2001.
- [110]. T. V. Anuradha et S. Ranganathan, "Synthesis of mesoporous materials based on titanium(IV) oxide and titanium nitride," *Nanostructured Materials*, vol. 12, n°. 5, p. 1063-1069, 1999.
- [111]. D. T. On, "A Simple Route for the Synthesis of Mesostructured Lamellar and Hexagonal Phosphorus-Free Titania (TiO<sub>2</sub>)," *Langmuir*, vol. 15, n°. 25, p. 8561-8564, 1999.
- [112]. D. Khushalani, G. A. Ozin, et A. Kuperman, "Glycometallate surfactants Part 2: non-aqueous synthesis of mesoporous titanium, zirconium and niobium oxides," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, n°. 7, p. 1491-1500, 1999.
- [113]. S. Cabrera, J. El Haskouri, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, et P. Amorós, "Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO<sub>2</sub>," *Solid State Sciences*, vol. 2, n°. 5, p. 513-518, 2000.
- [114]. S. Cabrera et al., "Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route," *Solid State Sciences*, vol. 2, n°. 4, p. 405-420, 2000.
- [115]. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, et G. D. Stucky, "Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks," *Nature*, vol. 396, n°. 6707, p. 152-155, 1998.
- [116]. G. J. de A. A. Soler-Illia, E. Sclan, A. Louis, P. Albouy, et C. Sanchez, "Design of mesostructured titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks," *New Journal of Chemistry*, vol. 25, n°. 1, p. 156-165, 2001.
- [117]. G. J. D. A. A. Soler-Illia et C. Sanchez, "Interactions between poly(ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic-inorganic composites," *New Journal of Chemistry*, vol. 24, n°. 7, p. 493-499, 2000.
- [118]. T. Gerfin, M. Grätzel, et L. Walder, "Molecular and Supramolecular Surface Modification of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films: Charge-Separating and Charge-Injecting Devices," in *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 44, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. 345-393, 1996.

- [119]. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, et G. D. Stucky, "Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework," *Chemistry of Materials*, vol. 11, n°. 10, p. 2813-2826, 1999.
- [120]. D. Grosso et al., "Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films Showing Mono-Oriented 2D Hexagonal Channels," *Advanced Materials*, vol. 13, n°. 14, p. 1085-1090, 2001.
- [121]. B. Smarsly et al., "Highly Crystalline Cubic Mesoporous  $\text{TiO}_2$  with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template," *Chemistry of Materials*, vol. 16, n°. 15, p. 2948-2952, 2004.
- [122]. D. Grosso, C. Boissière, L. Nicole, et C. Sanchez, "Preparation, treatment and characterisation of nanocrystalline mesoporous ordered layers," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 40, n°. 2, p. 141-154, 2006.
- [123]. D. Grosso et al., "Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, n°. 4, p. 309-322, 2004.
- [124]. E. L. Crepaldi, G. J. D. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, et C. Sanchez, "Nanocrystallised titania and zirconia mesoporous thin films exhibiting enhanced thermal stability," *New Journal of Chemistry*, vol. 27, n°. 1, p. 9-13, 2003.
- [125]. M. H. Huang, F. Kartono, B. Dunn, J. I. Zink, G. Valverde, et J. García, "Hexagonal to Lamellar Mesostructural Changes in Silicate Films Caused by Organic Additives," *Chemistry of Materials*, vol. 14, n°. 12, p. 5153-5162, 2002.
- [126]. Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G. J. de A. A. Soler-Illia, et C. Sanchez, "Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous  $\text{TiO}_2$  films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, n°. 1, p. 77, 2006.
- [127]. H. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, et M. Kuwabara, "Synthesis of semicrystallized mesoporous  $\text{TiO}_2$  thin films using triblock copolymer templates," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 23, n°. 4, p. 487-494, 2003.
- [128]. E. L. Crepaldi, G. J. D. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, et C. Sanchez, "Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase  $\text{TiO}_2$ ," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n°. 32, p. 9770-9786, 2003.
- [129]. Y. K. Hwang, Y. Kwon, et K. Lee, "Nanoparticle routes to mesoporous titania thin films," *Chemical Communications*, n°. 18, p. 1738-1739, 2001.
- [130]. S. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, et G. Ozin, "Thermally Stable Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Nanocrystalline Anatase, Meso-nc- $\text{TiO}_2$ : Bulk and Crack-Free Thin Film Morphologies," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, n°. 4, p. 335-344, 2004.
- [131]. H. Choi, E. Stathatos, et D. D. Dionysiou, "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic  $\text{TiO}_2$  films and  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite membranes for environmental applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 63, n°. 1, p. 60-67, 2006.
- [132]. K. L. Frindell, M. H. Bartl, A. Popitsch, et G. D. Stucky, "Sensitized Luminescence of Trivalent Europium by Three-Dimensionally Arranged Anatase Nanocrystals in Mesostructured Titania Thin Films," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, n°. 6, p. 959-962, 2002.
- [133]. D. Grosso et al., "Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides," *Nature Materials*, vol. 3, n°. 11, p. 787-792, 2004.
- [134]. U. Cernigoj, U. L. Stangar, P. Trebse, U. O. Krasovec, et S. Gross, "Photocatalytically active  $\text{TiO}_2$  thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing," *Thin Solid Films*, vol. 495, n°. 1, p. 327-332, 2006.
- [135]. S. Yu, T. K. S. Wong, X. Hu, et K. Pita, "Sol-gel derived mesoporous silica films used as low dielectric constant materials," *Thin Solid Films*, vol. 462, p. 311-315, 2004.
- [136]. H. Yun, K. Miyazawa, H. S. Zhou, I. Honma, et M. Kuwabara, "Synthesis of Mesoporous Thin  $\text{TiO}_2$  Films with Hexagonal Pore Structures Using Triblock Copolymer Templates," *Advanced Materials*, vol. 13, n°. 18, p. 1377-1380, 2001.

- [137]. Y. Mishra et al., "Synthesis and characterization of Ag nanoparticles in silica matrix by atom beam sputtering," *Scripta Materialia*, vol. 56, n°. 7, p. 629-632, 2007.
- [138]. A. L. Stepanov, D. E. Hole, et P. D. Townsend, "Excimer laser annealing of glasses containing implanted metal nanoparticles," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 166, p. 882-886, 2000.
- [139]. E. Borsella et al., "Synthesis of silver clusters in silica-based glasses for optoelectronics applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 245, n°. 1, p. 122-128, 1999.
- [140]. M. Villegas, M. García, S. Paje, et J. Llopis, "Parameters controlling silver nanoparticle growth in sol-gel silica coatings," *Materials Research Bulletin*, vol. 40, n°. 7, p. 1210-1222, 2005.
- [141]. A. A. Ismail, "Synthesis and characterization of  $Y_2O_3/Fe_2O_3/TiO_2$  nanoparticles by sol-gel method," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 58, n°. 1, p. 115-121, 2005.
- [142]. X. Duan, et al., "Preparation of  $Co^{2+}$ -doped  $ZnAl_2O_4$  nanoparticles by citrate sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 386, n°. 1, p. 311-314, 2005.
- [143]. M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas et J.M. Fernández Navarro, "Optical spectroscopy of arsenic- and silver-containing sol-gel coatings," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, n°. 9, p. 975-980, 1999.
- [144]. G. Mitrikas, C. C. Trapalis, et G. Kordas, "Tailoring the particle size of sol-gel derived silver nanoparticles in  $SiO_2$ ," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 286, n°. 1, p. 41-50, 2001.
- [145]. Ö. Çelik, "A New Lyotropic Liquid Crystalline System: Oligo(ethylene oxide) Surfactants with  $[M(H_2O)_n]X_m$  Transition Metal Complexes," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, n°. 20, p. 3799-3803, 2001.
- [146]. Ö. Dag, I. Soten, Ö. Çelik, S. Polarz, N. Coombs and G.A. Ozin, "Solventless Acid-Free Synthesis of Mesostructured Titania: Nanovessels for Metal Complexes and Metal Nanoclusters," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, n°.1, p. 30-36, 2003.
- [147]. T. Sakai et P. Alexandridis, "Ag and Au Monometallic and Bimetallic Colloids: Morphogenesis in Amphiphilic Block Copolymer Solutions," *Chemistry of Materials*, vol. 18, n°. 10, p. 2577-2583, 2006.
- [148]. L. Wang et al., "Preparation of silver nanoparticles templated from amphiphilic block copolymer-based hexagonal liquid crystals," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 257, p. 231-235, 2005.
- [149]. L. Bois et al., "Growth of ordered silver nanoparticles in silica film mesostructured with a triblock copolymer PEO-PPO-PEO," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, n°. 7, p. 1700-1707, 2009.
- [150]. W. Cai, et L. Zhang, "Synthesis and structural and optical properties of mesoporous silica containing silver nanoparticles," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, n°. 34, p. 7257-7267, 1997.
- [151]. W. Cai, L. Zhang, H. Zhong, et G. He, "Annealing of mesoporous silica loaded with silver nanoparticles within its pores from isothermal sorption," *Journal of Materials Research*, vol. 13, n°. 10, p. 2888-2895, 1998.
- [152]. Y. Han, J. M. Kim, et G. D. Stucky, "Preparation of Noble Metal Nanowires Using Hexagonal Mesoporous Silica SBA-15," *Chemistry of Materials*, vol. 12, n°. 8, p. 2068-2069, 2000.
- [153]. M. H. Huang, A. Choudrey, et P. Yang, "Ag nanowire formation within mesoporous silica," *Chemical Communications*, n°. 12, p. 1063-1064, 2000.
- [154]. S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, et J. Boilot, "Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films," *Chemical Communications*, n°. 3, p. 360-361, 2003.
- [155]. G. De et al., "Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 194, n°. 3, p. 225-234, 1996.
- [156]. H. Jeon, S. Yi, et S. Oh, "Preparation and antibacterial effects of Ag- $SiO_2$  thin films by sol-gel method," *Biomaterials*, vol. 24, n°. 27, p. 4921-4928, 2003.

- [157]. A. Babapour, O. Akhavan, R. Azimirad, et A. Z. Moshfegh, "Physical characteristics of heat-treated nano-silvers dispersed in sol-gel silica matrix," *Nanotechnology*, vol. 17, n°. 3, p. 763-771, 2006.
- [158]. M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, et L. Vasanelli, "Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> Thin Films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, n°. 10, p. 2385-2393, 2004.
- [159]. J. Park, J. Park et H. Shin, "The preparation of Ag/mesoporous silica by direct silver reduction and Ag/functionalized mesoporous silica by in situ formation of adsorbed silver," *Materials Letters*, vol. 61, n°. 1, p. 156-159, 2007.
- [160]. Q. Wang, H. Yu, L. Zhong, J. Liu, J. Sun, et J. Shen, "Incorporation of Silver Ions into Ultrathin Titanium Phosphate Films: In Situ Reduction to Prepare Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity," *Chemistry of Materials*, vol. 18, n°. 7, p. 1988-1994, 2006.
- [161]. P. V. Adhyapak, P. Karandikar, K. Vijayamohanan, A. A. Athawale, et A. J. Chandwadkar, "Synthesis of silver nanowires inside mesoporous MCM-41 host," *Materials Letters*, vol. 58, n°. 7, p. 1168-1171, 2004.
- [162]. R. Patakfalvi et I. Dékány, "Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes," *Applied Clay Science*, vol. 25, n°. 3, p. 149-159, 2004.
- [163]. L. Bois et al., "Silver nanoparticles growth in a mesoporous silica film templated with the F127 triblock copolymer," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 325, n°. 1, p. 86-92, 2008.
- [164]. L. Bois et al., "Electroless Growth of Silver Nanoparticles into Mesostructured Silica Block Copolymer Films," *Langmuir*, vol. 26, n°. 11, p. 8729-8736, 2010.
- [165]. A. Panáček et al., "Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n°. 33, p. 16248-16253, 2006.
- [166]. H. Wang, X. Qiao, J. Chen, et S. Ding, "Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 256, n°. 2, p. 111-115, 2005.
- [167]. A. Henglein et M. Giersig, "Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n°. 44, p. 9533-9539, 1999.
- [168]. J. Turkevich, P. Stevenson, et J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, p. 55-75, 1951.
- [169]. K. Naoi, Y. Ohko, et T. Tatsuma, "TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n°. 11, p. 3664-3668, 2004.
- [170]. S. Eustis et al., "Using silica films and powders modified with benzophenone to photoreduce silver nanoparticles," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 181, n°. 2, p. 385-393, 2006.
- [171]. M. Sakamoto, M. Fujistuka, et T. Majima, "Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism," *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, vol. 10, no. 1, pp. 33-56, 2009.
- [172]. F. Stietz, "Laser manipulation of the size and shape of supported nanoparticles," *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 72, n°. 4, p. 381-394, 2001.
- [173]. T. Hirose, T. Omatsu, M. Sugiyama, S. Inasawa, et S. Koda, "Au-nano-particles production by pico-second ultra-violet laser deposition in Au-ion doped PMMA film," *Chemical Physics Letters*, vol. 390, n°. 1, p. 166-169, 2004.
- [174]. J. Li, K. Kamata, et T. Iyoda, "Tailored Ag nanoparticle array fabricated by block copolymer photolithography," *Thin Solid Films*, vol. 516, n°. 9, p. 2577-2581, 2008.
- [175]. C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, et Y. Wang, "The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 288, n°. 2, p. 444-448, 2005.

- [176]. Y. Battie, "Mécanismes de croissance in situ et propriétés optiques de nanoparticules d'argent spatialement organisées dans des films diélectriques mesostructurés," *Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet*, 2009.
- [177]. M. Fukushima, H. Yanagi, S. Hayashi, H. - . Sun, et S. Kawata, "Microfabrication of gold dots in SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> glass films by two-photon absorption," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 21, n°. 2, p. 456-459, 2004.
- [178]. L. Vurth, P. Baldeck, O Stéphan, et G. Vitrant "Two-photon induced fabrication of gold microstructures in polystyrene sulfonate thin films using a ruthenium(II) dye as photoinitiator," *Applied Physics Letters*, vol. 92, n°. 17, p. 171103-171103-3, 2008.
- [179]. J. Qiu, et al., "Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses," *Applied Physics Letters*, vol. 81, n°. 16, p. 3040-3042, 2002.
- [180]. N. Ma, et al., "Direct precipitation of silver nanoparticles induced by a high repetition femtosecond laser," *Materials Letters*, vol. 63, n°. 1, p. 151-153, 2009.
- [181]. M. Danckwerts et L. Novotny, "Optical Frequency Mixing at Coupled Gold Nanoparticles," *Physical Review Letters*, vol. 98, n°. 2, p. 026104, 2007.
- [182]. Y. Takeda et N. Kishimoto, "Nonlinear optical properties of metal nanoparticle composites for optical applications," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 206, p. 620-623, 2003.
- [183]. A. V. Zayats et I. I. Smolyaninov, "Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 5, n°. 4, p. S16-S50, 2003.
- [184]. E. Ozbay, "Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions," *Science*, vol. 311, n°. 5758, p. 189 -193, 2006.
- [185]. R. Gonçalves, J. Guimarães, J. Ferrari, L. Maia, et S. Ribeiro, "Active planar waveguides based on sol-gel Er<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for photonic applications: Morphological, structural and optical properties," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, n°. 42, p. 4846-4851, 2008.
- [186]. R. Reisfeld, A. Weiss, T. Saraidarov, E. Yariv, et A. A. Ishchenko, "Solid-state lasers based on inorganic-organic hybrid materials obtained by combined sol-gel polymer technology," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 15, n°. 6, p. 291-301, 2004.
- [187]. R. Reisfeld, J. Legendziewicz, M. Puchalska, et T. Saraidarov, "Spectroscopic properties and luminescence enhancement of lanthanide mixed complexes Lnβ<sub>3</sub>L in zirconia glasses," *Optical Materials*, vol. 26, n°. 2, p. 191-198, 2004.
- [188]. H. Portales, "Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe," *Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon 1*, 2001.
- [189]. M. Faraday, "Experimental relations of gold (and other metals) to light," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, p. 145-181, 1857.
- [190]. M. Garnett, "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 203, n°. 359, p. 385-420, 1904.
- [191]. D. Lantiat-Baillargue, "Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques-Influence sur les propriétés optiques," *Thèse de doctorat de l'université de Poitiers*, 2006.
- [192]. S. Link et M. El-Sayed, "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n°. 40, p. 8410-8426, 1999.
- [193]. C. F. Bohren et D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles," *Wiley-Interscience*, New York, 1983.
- [194]. D. Ung, "Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés," *Thèse de doctorat de l'Université Denis-Diderot Paris7*, 2005.

- [195]. U. Kreibig, et M. Vollmer, "Optical properties of metal clusters," Springer series in materials science, spring 1995.
- [196]. J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, et S. Schultz, "Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section," *Physical Review B*, vol. 64, n°. 23, p. 235402.1-235402.10, 2001.
- [197]. W. Yang, G. C. Schatz, et R. P. Van Duyne, "Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 103, n°. 3, p. 869-875, 1995.
- [198]. J. Fritsche, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 69, p. 1035, 1867.
- [199]. Y. Hirshberg, "Photochromie dans les séries de bianthrone," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 231, p. 903, 1950.
- [200]. T. He et J. Yao, "Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates," *Progress in Materials Science*, vol. 51, p. 810-879, 2006.
- [201]. K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, et T. Tatsuma, "Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, n°. 22, p. 3851-3855, 2005.
- [202]. K. Matsubara, et T. Tatsuma, "Morphological Changes and Multicolor Photochromism of Ag Nanoparticles Deposited on Single-crystalline TiO Surfaces," *Advanced Materials*, vol. 19, n°.19, p. 2802-2806, 2007.
- [203]. K. Matsubara, K.L. Kelly, N. Sakai, et T. Tatsuma, "Effects of adsorbed water on plasmon-based dissolution, redeposition and resulting spectral changes of Ag nanoparticles on single-crystalline TiO<sub>2</sub>," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, n°. 16, p. 2263-2269, 2008.
- [204]. K. Matsubara, K.L. Kelly, N. Sakai, et T. Tatsuma, "Plasmon resonance-based photoelectrochemical tailoring of spectrum, morphology and orientation of Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub> single crystals," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, p. 5526-5532, 2009.
- [205]. K. Naoi, Y. Ohko, et T. Tatsuma, "TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, p. 3664-3668, 2004.
- [206]. Y. Ohko, et al. , "Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles," *Nature Materials*, vol. 1, n°. 2, p. 29-31, 2003.
- [207]. K. Naoi, Y. Ohko, et T. Tatsuma, "Switchable rewritability of Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films with multicolor photochromism," *Chemical Communications*, n° 10, p. 1288-1290, 2005.
- [208]. J. Preclíková, F. Trojánek, P. Němec, et P. Malý, "Multicolor photochromic behavior of silver nanoparticles in titanium dioxide matrix," *Journal of Physica Status Solidi (C)*, vol. 5, n°. 11, p. 3496-3498, 2008.
- [209]. N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, S. Reynaud, et T. Fournel, "Reversible and Irreversible Laser Microinscription on Silver-Containing Mesoporous Titania Films," *Advanced Materials*, vol. 22, p. 3166-3170, 2010.
- [210]. L. Bois, F. Chassagneux, Y. Battie, F. Bessueille, L. Mollet, S. Parola, N. Destouches, N. Toulhoat, et N. Moncoffre, "Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template," *Langmuir*, vol. 26, p. 1199-1206, 2010.
- [211]. L. Nadar, R. Sayah, F. Vocanson, N. Destouches, N. Crespo-Monteiro, A. Boukenter, S. Sao Joao, "Influence of the reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films loaded with silver salt," *Photochemical Photobiological Sciences*, DOI: 10.1039/C1PP05172E, in press, 2011.
- [212]. C. Dahmen, A.N. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig, et G. von Plessen, "Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation," *Applied Physics Letters*, vol. 88, n°. 1, p. 011923.1-011923.3, 2006.

- [213]. J. Okumu, C. Dahmen, A.N. Sprafke, M. Luysberg, G. von Plessen, et M. Wuttig, "Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n°. 9, p. 094305.1-094305.6, 2005.
- [214]. N. Crowther, "Catalyseurs à base de complexes de platine incorporés dans les murs de silices mesoporeuses périodiques ; réactivité en hydrogénation," *Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon*, 2007.
- [215]. H. W. Hillhouse, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, J. C. Hanson, et J. Z. Larese, "The interpretation of X-ray diffraction data for the determination of channel orientation in mesoporous films," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 44-45, p. 639-643, 2001.
- [216]. R. Sayah, L. Nadar, F. Vocanson, Y. Battie, S. Reynaud, R. Vera, A. Boukenter, N. Destouches, "Growth by heat treatment of silver nanorods inside mesostructured silica thin films: synthesis, colours of thin films, study of some experimental parameters and characterization," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 139, p. 45-51, 2011.
- [217]. Y. Plyuto, J.-M. Berquier, C. Jacquiod, et C. Ricolleau, "Ag nanoparticles synthesised in template-structured mesoporous silica films on a glass substrate," *Chemical Communications*, n°. 17, p. 1653-1654, 1999.
- [218]. M. Che, Z.X. Cheng, C. Louis, "Nucleation and growth processes involved in the preparation of silica-supported nickel materials by a two-step procedure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, n°. 7, p. 2008-2018, 1995.
- [219]. W. Li et al. , "Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n°. 12, p. 9553-9561, 2003.
- [220]. C.F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles," Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [221]. E.D. Palik. , "Handbook of Optical Constants of Solids," vol. I et II., Academic Press, 1985/1991.
- [222]. V. Hornebecq, M. Antonietti, T. Cardinal, et M. Treguer-Delapierre, "Stable Silver Nanoparticles Immobilized in Mesoporous Silica," *Chemistry of Materials*, vol. 15, n°.10, p. 1993-1999, 2003.
- [223]. D. Grosso et al. , "Highly Porous TiO<sub>2</sub> Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C," *Chemistry of Materials*, vol. 15, n°. 24, p. 4562-4570, 2003.
- [224]. G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, et C. Sanchez, « Block copolymer-templated mesoporous oxides », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 8, n°. 1, p. 109-126, 2003.
- [225]. J. Tao, Y. Shen, F. Gu, J. Zhu et J. Zhan, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Titania Particles and Thin Films," *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 23, n°.4, p. 513-516, 2007.
- [226]. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. In Card No. 21-1276.
- [227]. L. D. Arsov, C. Kormann, et W. Plieth, "Electrochemical synthesis and in situ Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 22, n°. 10, p. 573-575, 1991.
- [228]. M. Andersson et al., "Ag/AgCl-Loaded Ordered Mesoporous Anatase for Photocatalysis," *Chemistry of Materials*, vol. 17, n°. 6, p. 1409-1415, 2005.
- [229]. G. V. Krylova, Y. I. Gnatyuk, N. P. Smirnova, A. M. Eremenko, et V. M. Gunko, "Ag nanoparticles deposited onto silica, titania, and zirconia mesoporous films synthesized by sol-gel template method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 50, n°. 2, p. 216-228, 2009.
- [230]. S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, et J.-P. Boilot, "Highly ordered orthorhombic mesoporous silica films," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 60, n°. 1-3, p. 43-49, 2003.

- [231]. F. Hubenthal, M. Alschinger, M. Bauer, D. B. Sanchez, N. Borg, M. Brezeanu, R. Frese, C. Hendrich, B. Krohn, et al. , "Irradiation of supported gold and silver nanoparticles with continuous-wave, nanosecond and femtosecond laser light: a comparative study," in *Proceedings of SPIE*, vol. 5118, p. 224–235, 2005.
- [232]. Y. Battie et al. , "Generation of an ordered layer of silver nanoparticles in mesostructured dielectric films," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, n<sup>o</sup>. 3, p. 1073-1082, 2009.





## **Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique**

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation optique et structurale de films de silice ou de titane mésostructurés porteurs de nanoparticules d'argent. Il s'intéresse également aux propriétés photochromiques des films à base de titane. Pour ce travail, des films mésoporeux de  $\text{SiO}_2$ , et de  $\text{TiO}_2$ , amorphe ou anatase, ont été synthétisés par voie sol-gel et caractérisés. Après leur imprégnation par des ions métalliques, trois protocoles de réduction ont été utilisés. La croissance thermique favorise la coalescence des nanoparticules; des bâtonnets d'argent sont obtenus dans les films de silice hexagonaux 2D alors que des agglomérats se forment en surface et dans l'épaisseur des films de  $\text{TiO}_2$  présentant des pores sphériques. La réduction chimique permet une croissance rapide des nanoparticules d'argent dans les pores; des bâtonnets et sphères de taille et forme contrôlées sont obtenus dans les films de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$ , respectivement. La croissance optique des nanoparticules d'argent par photoréduction est aussi un procédé rapide; des nanoparticules avec une plus large distribution de taille que leurs similaires chimiques sont obtenues dans les films de  $\text{TiO}_2$ , mais seulement quelques nanoparticules dans la matrice  $\text{SiO}_2$  en raison de sa faible réponse à l'UV. L'étude du comportement photochromique des nanoparticules d'argent déposées dans des films de  $\text{TiO}_2$  a démontré l'influence de la répartition initiale des nanoparticules et de l'intensité incidente sur la couleur du film. Un blanchiment du film optique ou chimique est observé après insolation avec une lumière monochromatique puissante, et un comportement multiphotochromique pour de faibles intensités lumineuses.

**Mots-Clés :** Sol-gel, matériau, film mince mésoporeux, silice,  $\text{TiO}_2$ , nanoparticules métalliques, réduction, photochromisme

## **Surfaces functionalized with metal nanoparticles for optics and photonics**

This study is focused on the elaboration, and the optical and structural characterization of mesostructured silica and titania films incorporating silver nanoparticles. It also deals with the photochromic properties of titania films. For that purpose, mesoporous thin films of silica and amorphous or anatase titania were produced using sol-gel method and characterized. After soaking in a metal salt solution, three kinds of reduction processes were explored. The thermal route promotes coalescence of nanoparticles; silver nanorods are obtained in 2D hexagonal silica films, whereas aggregates are formed on the surface and in the thickness of titania films having spherical pores. Chemical reduction leads to a rapid growth of silver nanoparticles in the pores: silver nanorods and spheres with a controlled size and shape are obtained in the silica and the titania films, respectively. Optical growth of silver nanoparticles by photoreduction is also a fast process: nanoparticles with a larger size distribution than the chemically reduced films are obtained in the titania matrix, but few nanoparticles are obtained in the silica matrix due to their low response to the UV light. The photochromic behavior study of silver nanoparticles deposited in amorphous or anatase titania films shows the influence of the initial nanoparticle distribution inside the film and the irradiance intensities on the photo-induced color changes. A bleaching of the optically and chemically reduced film can be observed after irradiation with monochromatic visible light at high intensities and multiphotochromic behavior at low irradiance values.

**Keywords:** Sol-gel, material, mesoporous thin film, silica,  $\text{TiO}_2$ , metallic nanoparticles, reduction, photochromism